

Über die Synthese und die Eigenschaften einiger Mono-, Bis- und Poly-2.2'-Azine aromatischer Heterocyclen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Johannes Kautz

aus Damerkow

1972

Über die Synthese und die Eigenschaften einiger Mono-, Bis- und Poly-2.2'-Azine aromatischer Heterocyclen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Johannes Kautz

aus Damerkow



1. Gutachter: Professor Dr. G. Manecke
2. Gutachter: Professor Dr. G. Koszmehl

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Januar 1972

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. G. Manecke im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin und im Fritz-Haber-Institut der Max Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G. Manecke,

der diese Arbeit anregte, ihre Durchführung ermöglichte und sie stets förderte.

Der Max-Planck-Gesellschaft danke ich für die Gewährung eines Stipendiums.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550817_0022

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	2
3. Synthesen	4
3.1 Die Synthese von Azinen	4
3.2 Die Synthese von Polyazinen	4
3.21 Versuche zur Synthese von Vinylazinen	5
3.211 Versuche zur Synthese eines vinylierten 3-Äthylbenzthiazolon-(2)-azins	5
3.212 Versuche zur Synthese eines vinylierten 1-Äthylpyridon-(2)-azins	9
3.22 Versuche zur Synthese von Polyazinen durch polymeranaloge Umsetzungen	13
3.23 Die Synthese von Polyazinen durch Poly- kondensation	14
3.231 Die Synthese eines Polyazins auf der Basis des Benzthiazolon-(2)-azins	15
3.232 Die Synthese von Polyazinen auf der Basis des Pyridon-(2)-azins	19
3.3 Die Synthese von Bisazinen	23
3.31 Die Synthese eines Bisazins auf der Basis des Benzthiazolon-(2)-azins	23
3.32 Die Synthese von Bisazinen des Pyridon- -(2)-azins	24
3.33 Die Synthese von Bisazinen eines unsymme- trischen Azins	27
3.4 Die Synthese der Radikalsalze	29
3.5 Die Synthese der Azosalze	32
4. Die Bestimmung der Basenäquivalent- gewichte	37
5. Elektronenanregungsspektren	38
6. Paramagnetismus der Radikalsalze	45
6.1 Die Bestimmung der paramagnetischen Sus- zeptibilität mit der magnetischen Waage	45
6.2 Die Bestimmung des Radikalgehaltes durch ESR-Spektroskopie	46
7. Die elektrische Leitfähigkeit	49
8. Redoxuntersuchungen	50

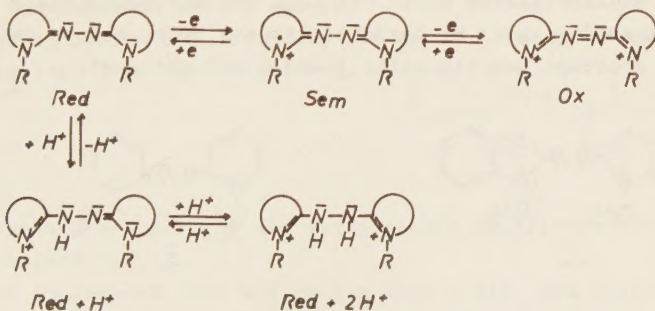
8.1	Polarographische Bestimmung der Redoxpotentiale	51
8.2	Versuche zur Bestimmung der Redoxkapazität	57
9.	Zusammenfassung	57
10.	Experimenteller Teil	62
10.1	Allgemeine Methoden	62
10.2	Präparative Versuche	63
11.	Literaturverzeichnis	89
12.	Ausklappseite	93

1. Einleitung

Seit H.G. CASSIDY¹⁾ 1949 mit Arbeiten über das Vinylhydrochinon und etwas später G. MANECKE²⁾ mit Arbeiten über Kondensationspolymere auf Chinonbasis die Grundlagen für Redoxpolymere³⁾ schafften, ist durch eine Vielzahl von Veröffentlichungen das Interesse an diesem Arbeitsgebiet bewiesen worden.

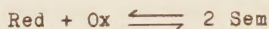
Redoxpolymere sind hochmolekulare Verbindungen, die mit der sie umgebenden Phase reversibel Elektronen austauschen können. Diese Fähigkeit wird wesentlich durch die Redoxkomponente bestimmt. Im Arbeitskreis von G. MANECKE sind auf breiter Basis Untersuchungen über Redoxpolymere und ihre Modellverbindungen angestellt worden. Um nur einige Beispiele zu nennen, sei auf die Redoxpolymeren mit dem p-Benzochinon-Hydrochinon-Redoxsystem^{4a-c), 5)} und auf Redoxpolymere hingewiesen, die auf Naphthochinon-⁶⁾, Anthrachinon-⁷⁾ und Pyrazolochinon-Basis⁸⁾ aufgebaut sind.

Im Rahmen dieser Arbeiten erschien es lohnend, das Redoxsystem der 2,2'-Azine aromatischer Heterocyclen, das von S. HÜNIG und Mitarbeitern⁹⁾ beschrieben worden ist, als Redoxkomponente für Redoxpolymere zu verwenden. Diese Azine bilden ein Redoxsystem mit den drei reversibel ineinander überföhrbaren Oxydationsstufen Red^x, Sem^x und Ox^x. Die Stufe Red^x ist protonierbar.



^x Vgl. 9) u. zwar Fußnote 17)

Die Oxydationsstufen sind isolierbar, die Stufen Sem und Ox als Perchlorate oder Fluoroborate. Das Gleichgewicht



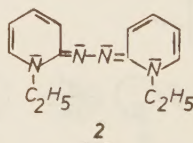
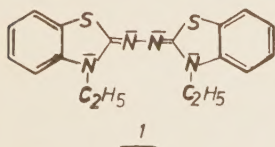
zeigt, wie die drei Oxydationsstufen miteinander verknüpft sind. Daraus wird die Semichinonbildungskonstante K_{Sem} abgeleitet.

$$K_{\text{Sem}} = \frac{[\text{Sem}]^2}{[\text{Red}] \cdot [\text{Ox}]}$$

Bei Azinen dieses Typs ist auch die Radikalstufe Sem sehr stabil, die Werte für die Semichinonkonstante K_{Sem} liegen dementsprechend zwischen 10^5 und 10^9 . Der Zweielektronenübergang von der Stufe Red zur Stufe Ox ist daher in zwei Einelektronenübergänge aufgespalten, und man kann z.B. aus polarographischen Stromspannungskurven die Potentiale für die Systeme Red/Sem und Sem/Ox ermitteln. Diese Halbstufenpotentiale liegen, je nach vorliegendem Heterocyclus, zwischen -170 und +450 mV^x für die Stufe Red/Sem und zwischen 240 und 868 mV^x für die Stufe Sem/Ox.

2. Aufgabenstellung

Bei der Auswahl der geeigneten Azine als Redoxkomponente für ein Redoxpolymere waren die Lage des Redoxpotentials und seine pH-Abhängigkeit zu berücksichtigen. Unter diesen Gesichtspunkten schienen uns die Azine 1 und 2 gut geeignet.



^x pH-unabhängige Potentiale, gemessen gegen ges. Kalomelelektrode in Glykolmonomethyläther/Wasser (1:1)

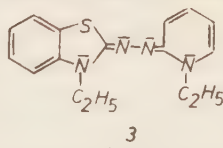
Das Azin 1, das sich vom Benzthiazolon-2 ableitet, zeichnet sich durch ein hohes Redoxpotential aus, das auf Grund der schwachen Basizität der Stufe Red in einem weiten Bereich pH-unabhängig ist (von pH 2-11). Das Potential für die Stufen Red/Sem beträgt 450 mV^x , das der Stufen Sem/Ox liegt bei 868 mV^x . Ein Redoxpolymeres mit Azin 1 als Redoxkomponente versprach wegen seines zu erwartenden hohen Redoxpotentials von besonderem Interesse zu werden.

Die Halbstufenpotentiale des Azins 2 liegen bei -165 mV^x für das System Red/Sem und bei 240 mV^x für Sem/Ox. Da das Pyridon-(2)-azin 2 stärker basisch ist als Azin 1, ist das Halbstufenpotential von Red/Sem pH-abhängig. Ein Redoxpolymeres auf der Basis des Azins 2 ließ eine Verwendung als Reduktionsmittel erwarten.

Die Semichinonbildungskonstanten, die ein Maß für die thermodynamische Stabilität der Radikalstufe Sem sind, haben für die Azine 1 und 2 die Werte⁹⁾ $9,3 \cdot 10^6$ und $6,8 \cdot 10^6$. Dazu paßt, daß die Radikalsalze stabile, lagerfähige Verbindungen sind, die bereits im festen Zustand einen hohen Radikalgehalt besitzen. Man durfte daher erwarten, daß beide Redoxpolymere in der Stufe Sem Polyradikalkationensalze bilden würden, die im Hinblick auf ihren Radikalgehalt und ihre elektrische Leitfähigkeit von Bedeutung sein und einen Beitrag zu dem bisher noch wenig untersuchten Gebiet der Polyradikale liefern könnten.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es,

1. Redoxpolymere auf der Basis der Azine 1 und 2 darzustellen,
2. ein Azin 3 zu synthetisieren,



3. Dimere der Azine 1-3 als tetravalente Modellverbindungen darzustellen,
4. die Stufen Red, Sem und Ox der Mono-, Bis- und Poly-Azine zu isolieren und
5. die dargestellten Verbindungen auf Redoxverhalten, elektrischem

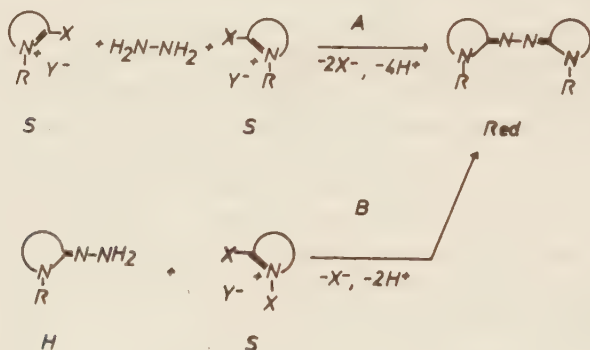
^xVgl. Fußnote S.2

sche Leitfähigkeit, paramagnetische, spektroskopische und chemische Eigenschaften zu untersuchen.

3. Synthesen

3.1 Die Synthese von Azinen

HÜNIG und Mitarbeiter⁹⁾ hatten zur Synthese von 2.2'-Azinen (Red) aromatischer Heterocyclen die Wege A und B gewiesen:



In dieser Arbeit wurde zur Darstellung von Monoazinen der Weg B beschrieben, auf dem das Hydrazon H und das Quartärsalz S zur Reaktion gebracht werden. Entsprechend wurden zur Darstellung von Bisazinen Bishydrazone mit Bisquartärsalzen umgesetzt (Abschnitt 3.3). Bei der Darstellung von Polyazinen durch Polykondensation wurde nach Weg A verfahren, indem Hydrazin zu äquimolaren Mengen eines bifunktionalen Salzes gegeben wurde (Abschnitt 3.23).

3.2 Die Synthese von Polyazinen

Zur Darstellung von Redoxpolymeren sind grundsätzlich die Methoden der makromolekularen Chemie anwendbar. Die Redoxkomponente kann durch Polymerisation geeigneter Monomere oder durch

Polykondensation ein Glied der Polymerenkette werden. Durch polymeranaloge Umsetzung läßt sich die Redoxkomponente auch als Substituent an eine Polymerenkette binden. Nach diesen drei Methoden wurde die Darstellung von Polyazinen versucht.

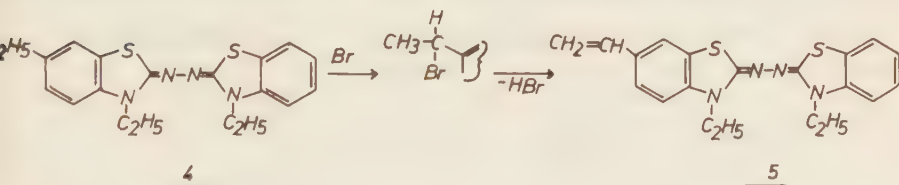
3.21 Versuche zur Synthese von Vinylazinen

Die Polymerisation von geeigneten Monomeren ist die beste Methode, um in sich einheitliche Polymere darzustellen. Deshalb wurde zunächst versucht, über eine Bromäthyl-, eine Acetyl- oder eine Hydroxyäthyl-Gruppe zu Vinylazinen zu gelangen.

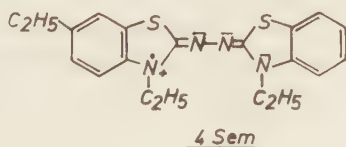
3.211 Versuche zur Synthese eines vinylierten 3-Äthylbenzthiazolon-(2)-azins

A) Bromäthylgruppe

I Das in der Diplomarbeit¹⁰⁾ neu dargestellte Azin 4 wurde mit N-Bromsuccinimid¹⁵⁾ umgesetzt, die anschließende Abspaltung von Bromwasserstoff sollte das Vinylazin 5 liefern.

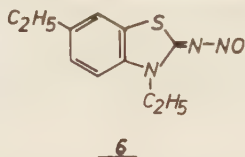


Die Reaktion mit N-Bromsuccinimid führte jedoch nicht zur Bromierung der Äthylgruppe, sondern zur Oxydation des Azins 4. Die bald einsetzende Blaufärbung des Reaktionsgemisches zeigte die Bildung der Radikalstufe 4 Sem an.



II Auch die Umsetzung des Azins 4 mit Brom in Eisessig (UV-Licht) (Versuch 1, S.63) verlief negativ, das Reaktionsprodukt enthielt kein Brom.

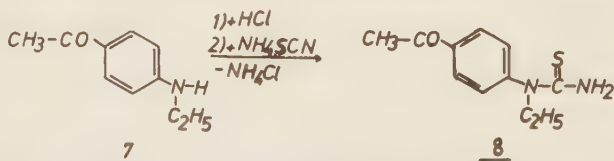
III Bei der Einwirkung von N-Bromsuccinimid¹⁵⁾ auf das ebenfalls in der Diplomarbeit¹⁰⁾ neu dargestellte Nitrosimino-derivat 6, einer Vorstufe des Azins 4, entstand ein Öl, aus dem keine definierte Verbindung isoliert werden konnte (Versuch 2, S.64).



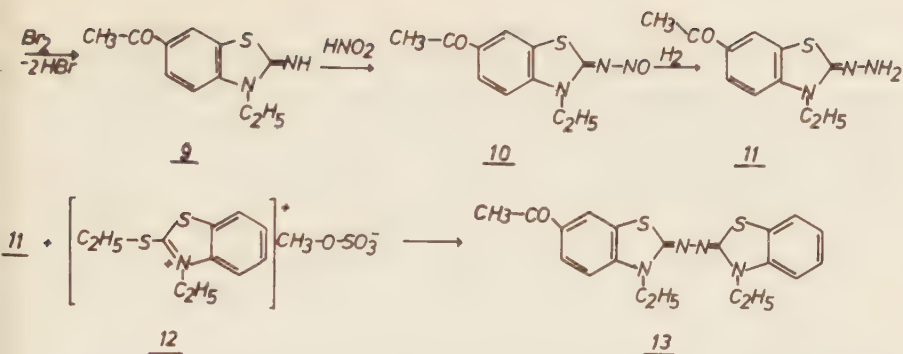
B) Acetylgruppe

Nach den gescheiterten Versuchen, die Vinylgruppe über eine Bromäthylgruppe zu synthetisieren, wurde damit begonnen, ein Acetylazin darzustellen, aus dem über eine Hydroxyäthylgruppe das Vinylazin gewonnen werden sollte.

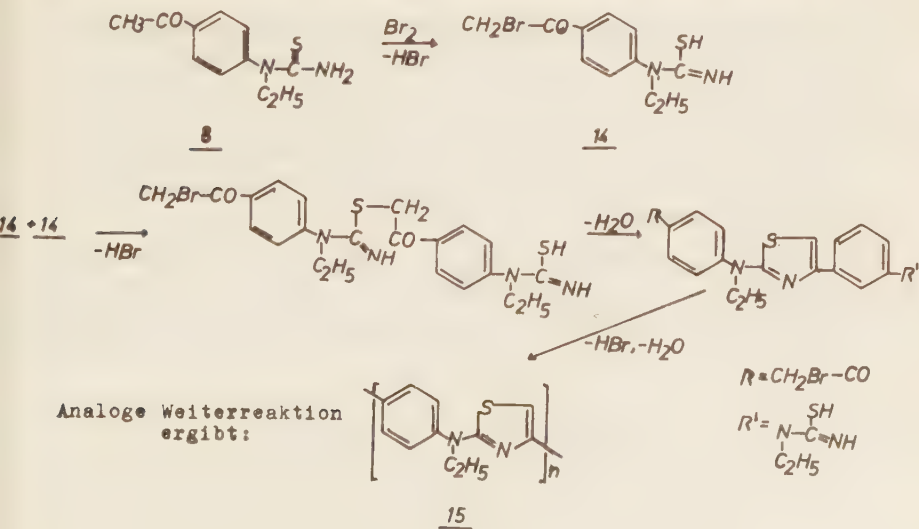
I Dazu wurde das Aminoacetophenon¹¹⁾ 7 mit Ammonrhodanid umgesetzt (Versuch 3, S.64):



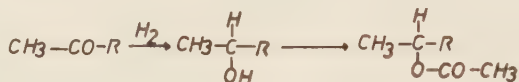
Es sollte von dem neu dargestellten Thioharnstoff 8 ausgegangen werden, für den eine richtige Analyse vorliegt und dessen Struktur durch folgende Banden des IR-Spektrums gestützt wird: NH-Valenzschwingung bei 3311 und 3247 cm^{-1} , Carbonylbande bei 1667 cm^{-1} , Thioamidgruppe bei 1464 cm^{-1} . Die Darstellung des Acetylazins 13 war über folgende Stufen geplant:



Die erwartete Reaktion des Thioharnstoffs 8 mit Brom (Versuch 4, S. 64) zum Benzthiazolinderivat 9 fand jedoch nicht statt. Das orangefarbene Reaktionsprodukt enthält Schwefel und Stickstoff, zeigt im IR-Spektrum bei $3500\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ keine Bande eines sekundären Amins und reagiert mit salpetriger Säure nicht zum Nitrosiminoderivat 10. Eine mögliche Erklärung für die an Polymere erinnernden Eigenschaften der orangefarbenen Substanz könnte die Bildung von Polythiazolen 15 nach folgendem Reaktionsschema sein:

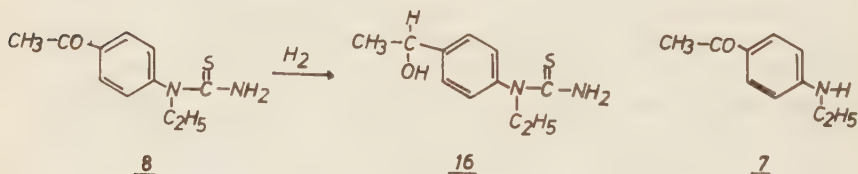


II Nachdem es nicht gelungen war, ein Acetylazin als Vorstufe eines Vinylazins darzustellen, wurde versucht, die Hydrierung der Acetylgruppe schon an einer Vorstufe des Azins durchzuführen. Die erhaltene 1-Hydroxy-äthylgruppe sollte durch Acetylierung geschützt werden.



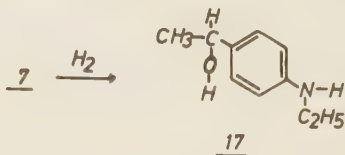
Aus einem Azin mit einer Acetoxyäthylgruppe sollte dann durch Abspaltung von Essigsäure das Vinylazin dargestellt werden.

- a) Zu diesem Zweck wurde der Thioharnstoff 8 mit Natriumborhydrid¹²⁾ reduziert. Die Reaktion 8 $\longrightarrow$ 16



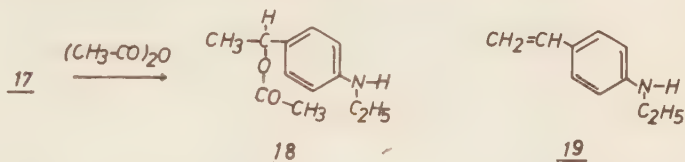
fand nicht statt. Bei äquimolaren Mengen an Thioharnstoff 8 und Natriumborhydrid entstand p-Äthylaminoacetophenon¹¹⁾ 7 (Versuch 6, S.65), wie aus dem Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes und seinem IR-Spektrum hervorgeht, das mit dem der Verbindung 7 identisch ist. Wurde die Reaktion dagegen mit einem Überschuß an Thioharnstoff durchgeführt, so wurde als Hauptprodukt die Ausgangssubstanz isoliert.

- b) Ein weiterer Versuch zur Darstellung einer Vorstufe, die eine Hydroxyäthyl- bzw. eine Acetoxyäthylgruppe enthält, wurde mit der Reduktion von p-Äthylaminoacetophenon¹¹⁾ 7 gemacht (Versuch 7, S.66).



Tatsächlich entsteht ein Öl, dessen Reinigung durch Vakuumdestillation unter Wasserabspaltung zu teilweiser Verharzung führt, die durch die Polymerisation der entstandenen Vinylgruppe zu erklären ist. Die Werte der Elementaranalyse sprechen für einen überwiegenden Anteil des Styrolderivates 19 im Reaktionsprodukt. Im IR-Spektrum wird die Vinylgruppe durch Banden bei 3086 und 988 cm^{-1} nachgewiesen.

Daher wird es verständlich, daß bei der Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Acetanhydrid (Vers.8, S.66)



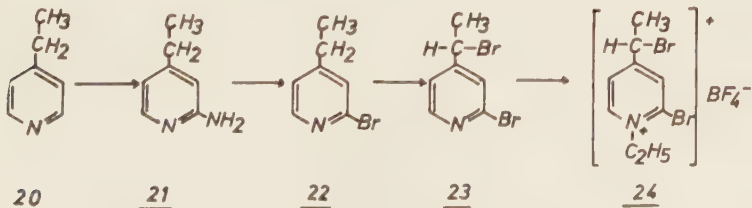
nicht die Verbindung 18, sondern ein verharztes Reaktionsprodukt entsteht, das durch Polymerisation der Vinylverbindung 19 gebildet wird.

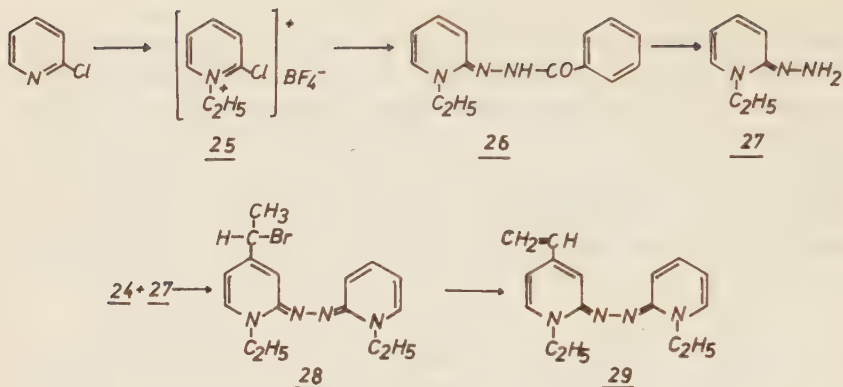
Die Versuche zur Darstellung des Vinylazins 5 wurden damit beendet.

3.212 Versuche zur Synthese eines vinylierten 1-Äthylpyridon-(2)-azins

A) Bromäthylgruppe

Zur Darstellung eines Vinylmonomeren des Azins 2 wurden folgende Reaktionsschritte geplant:





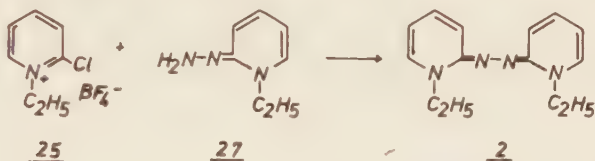
Nach einer Vorschrift von Z.FÖLDI¹³⁾ wurde 4-Äthylpyridin 20 mit Natriumamid in 2-Stellung zu Verbindung 21 aminiert, aus der nach K.B.WIBERG¹⁴⁾ durch Diazotierung und Bromierung 2-Brom-4-äthylpyridin 22 dargestellt wurde. Die Bromierung dieses Pyridinderivates mit N-Bromsuccinimid¹⁵⁾ (Versuch 9, S.66) lieferte die bisher unbekannte Verbindung 23, die mit Triäthylloxonium-tetrafluorborat¹⁶⁾ in Anlehnung an eine allgemeine Vorschrift von BALLI und KERSTING¹⁷⁾ zum neu dargestellten Pyridiniumsalz 24 reagierte (Versuch 10, S.67).

In Analogie zur bekannten Bromverbindung¹⁷⁾ wurde aus 2-Chlorpyridin und Triäthylloxoniumfluorborat¹⁶⁾ das 2-Chlorpyridiniumsalz 25 neu dargestellt (Versuch 11, S.67). Gemäß einer allgemeinen Vorschrift von HÜNIG und KÖBRICH¹⁸⁾ entstand durch Umsetzung des Salzes 25 mit Benzoylhydrazin (Versuch 12, S.67) das bisher unbekannte Benzoylhydrazon 26, aus dem nach der gleichen Vorschrift¹⁸⁾ Benzoesäure abgespalten und das neu dargestellte Hydrazon 27 gebildet wurde (Versuch 13, S.68).

Die Struktur der Verbindungen 23-27 wurde durch Analysen, IR-Spektren und (oder) durch ihre Folgeprodukte bewiesen. Das IR-Spektrum der Pyridiniumsalze 24 und 25 enthält die Banden des Tetrafluorborats bei 1295 cm^{-1} sowie im Bereich von 1120 bis

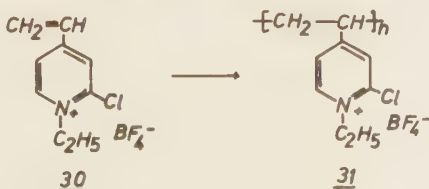
1020 cm^{-1} , im IR-Spektrum des Benzoylhydrazons 26 findet sich die Bande der NH-Valenzschwingung bei 3311 cm^{-1} , die Carbonylbande bei 1656 cm^{-1} und im Bereich von 1639-1626 cm^{-1} die Bande der $>\text{C}=\text{N}$ -Gruppe.

Das freie Hydrazon 27 ist eine zersetzliche Verbindung, es kann als Hydrochlorid isoliert werden (Versuch 13, S.68). Seine Existenz wurde durch die Darstellung des Azins 2, das von HÜNIG et al. auf anderem Wege⁹⁾ erstmals synthetisiert worden war, auf folgendem Weg bewiesen (Versuch 14, S.68):



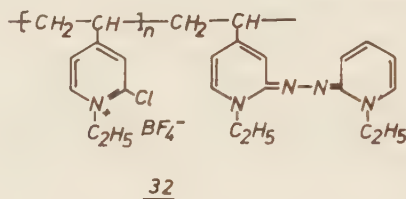
Azin 2 ist eine rote, gut kristallisierende Verbindung.

Analog dieser Azinsynthese sollte die Umsetzung der Substanzen 24 und 27 zum Azin 28 verlaufen. Das Salz 24 wurde entweder mit dem freien Hydrazon 24 in Methanol oder in wässriger Lösung mit dem Hydrochlorid des Hydrazons 27 zur Reaktion gebracht. Zum Abfangen der bei der Azinbildung frei werdenden Säure bzw. zum Freisetzen des Hydrazons 27 aus seinem Hydrochlorid wurden Basen wie Triäthylamin, Natron- und Kalilauge sowie Natriumcarbonat eingesetzt (Versuch 15, S.69). Als Reaktionsprodukt wurde ein braunrotes, zähviskoses Öl erhalten, das zu einer harten Masse erstarrte, aus der sich eine kristalline Verbindung nicht isolieren ließ. Da für das Azin 28 eine gute Kristallisationsfähigkeit zu erwarten ist, läßt sich die Bildung der zähharten Masse am ehesten damit erklären, daß in Konkurrenzreaktion zur Azinbildung bei Zugabe von Basen zum Reaktionsgemisch Bromwasserstoff aus der Brom-äthylgruppe des Pyridiniumsalzes 24 abgespalten wird. Es könnte so ein 4-Vinylpyridiniumsalz 30 entstehen, das zur "spontanen" Polymerisation fähig ist, wobei Polypyridiniumsalze 31 entstehen, wie Arbeiten von V.A.KABANOV gezeigt haben.

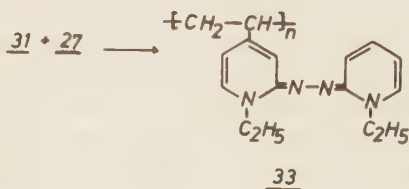


(Die von KABANOV vorgeschlagenen und begründeten Mechanismen der Initiierung und des Kettenwachstums sind in jüngster Zeit von MIELKE und RINGSDORF²⁰⁾ angezweifelt und neu formuliert worden.)

Die braunrote Farbe des oben beschriebenen Reaktionsproduktes deutet auf das Vorliegen von Azineinheiten hin, so daß eine Struktur 32 vermutet wird.

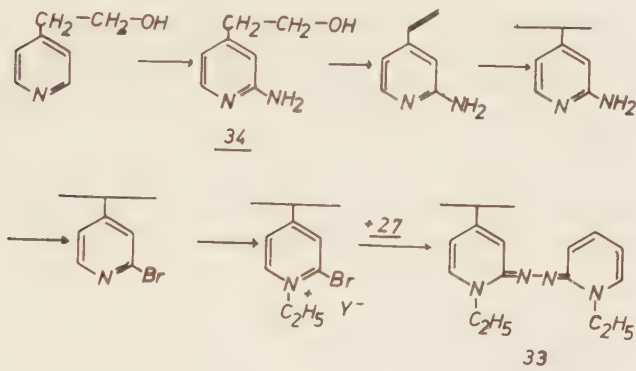


Als die Umsetzung der Verbindungen 24 und 27 durchgeführt wurde, waren die Arbeiten von KABANOV noch nicht bekannt. Es wurden damals die Unbeständigkeit des Hydrozons 27 und die teilweise Dehydrohalogenierung der Verbindung 24, gefolgt von Polymerisation, als Ursachen für das Scheitern der Darstellung des Azins 28 angesehen. Da die gute Polymerisierbarkeit der 4-Vinylpyridiniumsalze nicht bekannt war, wurde auch nicht erkannt, daß mit der Synthese des Polypyridiniumsalzes 31 eine Möglichkeit zur Darstellung des Polyvinylazins 33 durch Umsetzung von Verbindung 31 mit dem Hydrazon 27 gegeben war.



B) Hydroxyäthylgruppe

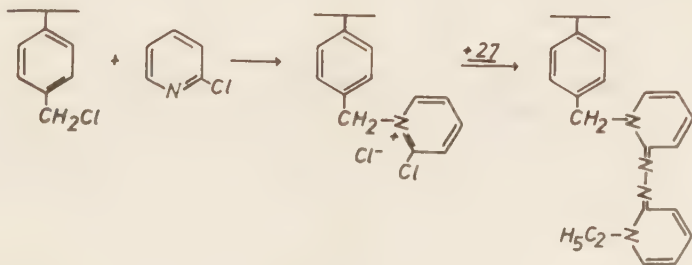
Ein neuer Syntheseversuch für ein Polyazin 33 sollte auf folgendem Weg gemacht werden:



Schon bei der Darstellung von 2-Amino-4-(2-hydroxyäthyl)-pyridin 34 nach einer amerikanischen Patentvorschrift von CISLAK²¹⁾ (Versuch 16, S. 69) mußte der Versuch aufgegeben werden, die Aminierung von 4-(2-Hydroxyäthyl)-pyridin gelang nicht.

3.22 Versuche zur Synthese von Polyazinen
durch polymeranaloge Umsetzungen

A) Nach folgendem Plan sollte chlormethyliertes Polystyrol als Polymerenkette dienen, an die Azineinheiten gebunden werden sollten:



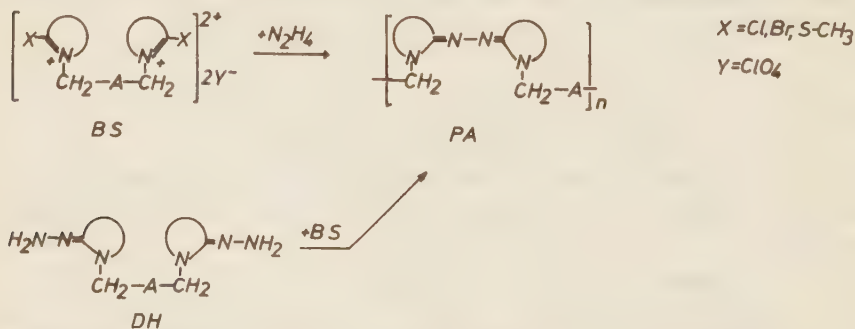
Dazu wurde chlormethyliertes Polystyrol mit 2-Chlorpyridin umgesetzt (Versuch 17, S.70). Das Reaktionsprodukt enthielt jedoch keinen Stickstoff.

B) In Abänderung des auf S.9 beschriebenen Syntheseweges zur Darstellung des Polyvinylazins 33 sollte Poly-(2-amino-4-vinylpyridin) durch die Reaktion von Poly-4-vinylpyridin mit Natriumamid erhalten werden.

Wegen der Unlöslichkeit von Polyvinylpyridin in den für diese Reaktion geeigneten Lösungsmitteln wie Dimethylanilin oder Xylol ließ sich die geplante Umsetzung nicht durchführen.

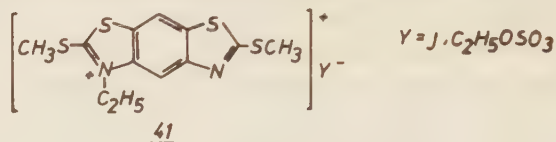
3.23 Die Synthese von Polyazinen durch Polykondensation

Die Synthese von Polyazinen PA durch Polykondensation wurde vor allem nach dem Prinzip durchgeführt, ein bifunktionelles Salz BS mit Hydrazin zur Reaktion zu bringen. (Das folgende Reaktionsschema berücksichtigt nur eine der möglichen Verknüpfungen der heterocyclischen Grundkörper.)

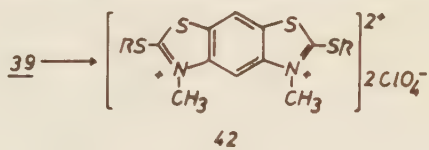


Daneben wurde auch versucht, den Doppelsalzen BS entsprechende Bishydrazone DH herzustellen, die mit den Doppelsalzen BS zu den Polyazinen PA reagieren sollten.

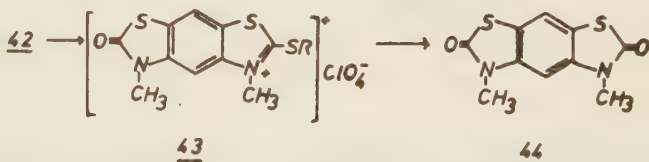
Synthese des einfachen Quartärsalzes 41 gelungen.



Die Umsetzung der Verbindung 39 ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) mit Triäthylloxoniumfluoborat¹⁶⁾ in Dichloräthan oder Dimethylformamid war ebenso erfolglos wie die Umsetzung mit Diäthylsulfat. Es wurde daher versucht, eine Methylierung der Substanz 39 zum Salz 42 durchzuführen.



Methylierungsversuche mit Methyljodid in Dimethylformamid, mit Dimethylsulfat in Tetrachloräthan²⁵⁾ oder im schwach basischen, wässrigen Medium mit Dimethylsulfat (nach einer Methode von QUAST²⁶⁾) gelangen nicht. Lediglich durch die Umsetzung mit überschüssigem Dimethylsulfat im Bombenrohr bei Temperaturen von 160–170° ließ sich die doppelte Methylierung der Verbindung 39 erzwingen. Durch Austausch des Methosulfats gegen Perchlorat wurde das Salz 42 ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) erhalten (Versuch 19 und 20, S.70). Es ist wegen seiner Zersetzlichkeit nicht leicht zu reinigen, denn unter Mercaptanentwicklung können die Thiazolonderivate 43 und 44 entstehen:

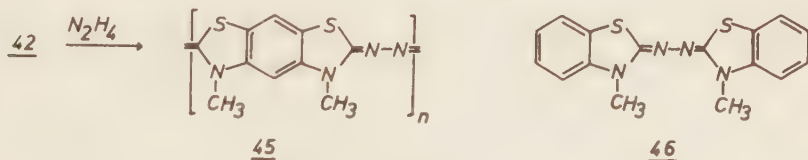


Die Substanz 44 ist bekannt²³⁾, in dieser Arbeit wurde sie erstmals aus dem Salz 42 durch Kochen mit Natronlauge erhalten.

Die Struktur des Salzes 42 ($R=CH_3$, C_2H_5) wurde durch die Elementaranalyse, durch Folgeprodukte und durch das IR-Spektrum bewiesen. Die IR-Spektren des Salzes 42 sind für $R=CH_3$ und $R=C_2H_5$ identisch und werden durch die starken Perchloratbanden charakterisiert. Perchlorat absorbiert sehr intensiv im Bereich von 1150 bis 1075 cm^{-1} , fast ebenso stark bei 636 cm^{-1} und am wenigsten intensiv bei 942 cm^{-1} . Bei der Synthese von Bis- und Poly-Azinen, bei der bifunktionelle Perchlorate eingesetzt wurden, war die Reinheit des Reaktionsproduktes sehr schnell durch das IR-Spektrum zu erkennen: Perchloratbanden zeigten einen unvollständigen Umsatz an.

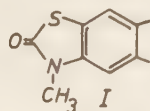
Die Verunreinigung des Salzes 42 durch die Thiazolonderivate 43 und 44 ließ sich mit Hilfe des IR-Spektrums durch die Carbonylbande feststellen, die für die Verbindung 44 sehr intensiv im Bereich von 1695 bis 1669 cm^{-1} auftritt.

Mit äquimolaren Mengen an Hydrazin wurde das Salz 42 ($R=C_2H_5$) in Dimethylformamid zur Reaktion gebracht, um das Polyazin 45 zu erhalten (Versuch 21, S.71).



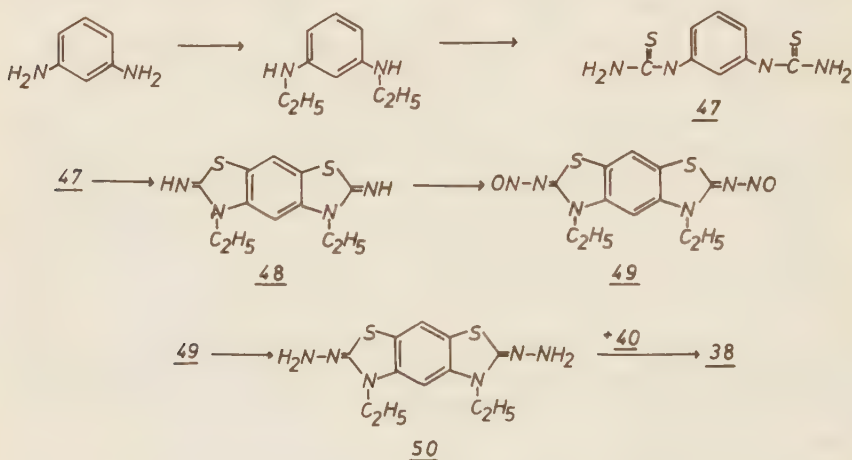
Dem Polyazin 45 liegt das Azin 46 zugrunde, das zuerst von RIEMSCHEIDER²⁷⁾ synthetisiert wurde und in seinen Redoxeigenschaften dem ursprünglich als Redoxkomponente vorgesehenen Azin 1 sehr ähnlich sein dürfte.

Die Struktur 45 idealisiert die Struktur des Rohproduktes aus der Umsetzung von Salz 42 und Hydrazin. Perchloratbanden im IR-Spektrum (z.B. bei 636 cm^{-1}) des Rohproduktes weisen auf die Unvollständigkeit der Reaktion hin. Um sie zu Ende zu führen, wurde das Rohprodukt mit überschüssigem Hydrazin versetzt. Dabei mußte mit der Bildung von Benzthiazolonderivaten der Struktur I



als Endgliedern der Polyazinkette gerechnet werden. Tatsächlich findet sich im IR-Spektrum eine schwache Carbonylbande bei 1665cm^{-1} (Abb.1,S.25).Die so dargestellte Verbindung schmilzt bis 350° nicht, sie ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln, in Basen und verdünnten Säuren unlöslich. Die C-, H-, N- und S-Werte der Elementaranalyse liegen in der Nähe der für das Polyazin 45 berechneten. Eine weitere Beschreibung der Eigenschaften des Polyazins 45 erfolgt unter den Abschnitten, die sich mit Radikal- und Azostufen sowie mit der elektrischen Leitfähigkeit, Paramagnetismus und Redoxverhalten befassen.

B) Es wurde auch der Versuch gemacht, ein Polyazin 38 mit Hilfe des Bishydrazons 50 darzustellen. Auf diesem Weg sollte das Ziel erreicht werden:



m-Phenylendiamin wurde nach einem Verfahren, das von RICE und KOHN²⁸⁾ sowie von AINSWORTH²⁹⁾ beschrieben wurde, mit Äthanol und Raney-Nickel³⁰⁾ zum *N,N'*-Diäthyl-*m*-phenylendiamin^x alkyliert (Versuch 22,S.72). Aus ihm wurde in Analogie zu einer Patentvor-

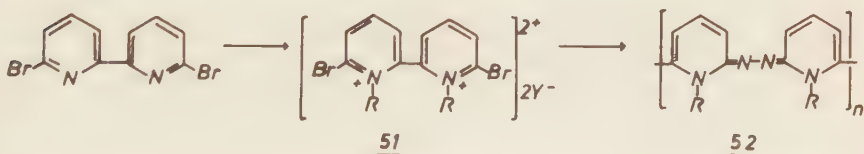
^x*N,N'*-Diäthyl-*m*-phenylendiamin wird im Beilstein Bd.13, 41 im Zusammenhang mit der Darstellung eines Farbstoffes erwähnt (D.R.P. 59063), seine Eigenschaften und Darstellung sind nicht beschrieben.

schrift³¹⁾ in geringer Ausbeute der Thioharnstoff 47 neu dargestellt (Versuch 23, S.72). Trotz mehrfacher Variation der Reaktionsbedingungen gelang es nicht, die Ausbeute zu steigern. So konnten nur informatorische Versuche zur Darstellung der Diiminoverbindung 48 (Versuch 24a, S.72) und der Dinitrosiminoverbindung 49 (Versuch 24b, S.73) gemacht werden.

Die Existenz des Thioharnstoffs 47 ist durch die Elementaranalyse und das IR-Spektrum gesichert, in dem das Bandenpaar der NH-Valenzschwingung der Thioamidgruppe bei 3165 und 3058 cm^{-1} und zwei Banden der Thioamidgruppe bei 1464 und 1374 cm^{-1} zu finden sind.

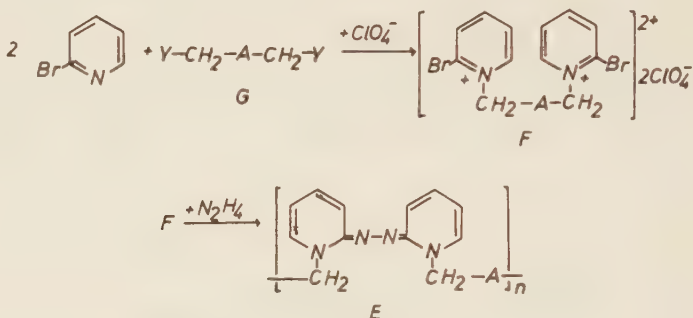
3.232 Die Synthese von Polyazinen auf der Basis des Pyridon-(2)-azins

A) Die Quartärisierung von 6.6-Dibrom-2.2'-bipyridin³²⁾ zum bifunktionellen Doppelsalz 51 und dessen Reaktion mit Hydrazin zum Polyazin 52 schienen eine gute Möglichkeit zur Darstellung eines Polyazins zu bieten, das sich vom Azin 2 ableitet.

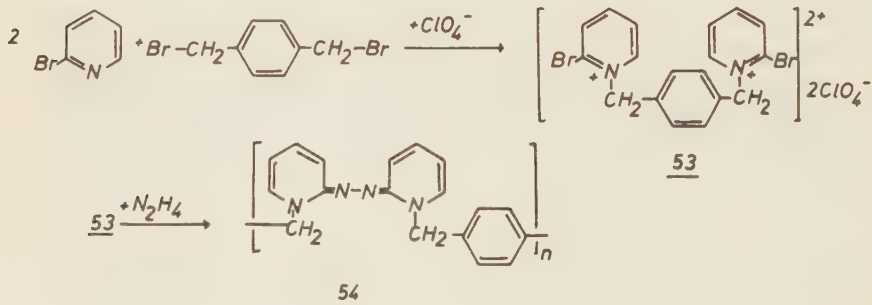


Die Alkylierung wurde auf vielfältige Weise unter zum Teil drastischen Bedingungen mit Dimethyl- und Diäthylsulfat, mit Methyljodid und Triäthylloxoniumfluoborat ohne Erfolg versucht. Möglicherweise ist sterische Hinderung der Grund für das Fehlschlagen der Versuche (Versuch 25, S.73).

B) Die Umsetzung von 2-Chlor- oder 2-Brompyridin mit Verbindungen der Struktur G sollte zu Doppelsalzen F führen, die zur Darstellung von Polyazinen E auf der Basis des Azins 2 geeignet erschienen:

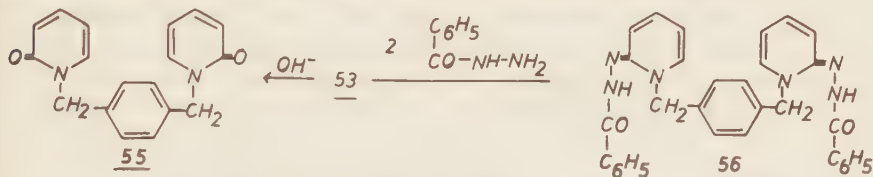


I Die Reaktion von 2-Brompyridin mit p-Xylylenbromid und anschließender Austausch von Bromid gegen Perchlorat (wegen der besseren Kristallisationsfähigkeit der Perchlorate) lieferten das Doppelsalz 53 (Versuch 26, S.74), für das eine richtige Elementaranalyse und ein IR-Spektrum vorliegen, in dem neben den starken Perchloratbanden bei 1143, 1116, 1086 und 636 cm^{-1} auch eine Bande der C-Br-Bindung bei 694 cm^{-1} zu finden ist. Aus dem Salz 53 wurde mit äquimolaren Mengen an Hydrazin das Polyazin 54 gebildet (Versuch 27, S.74).



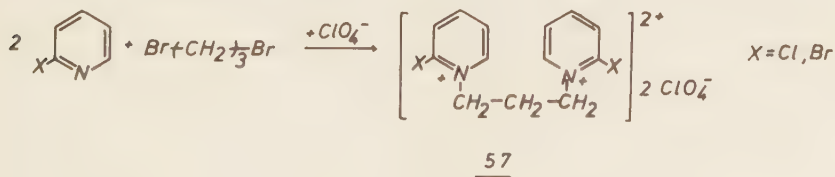
Ähnlich wie bei dem Polyazin 45 dürfte die Struktur 54 die idealisierte Form der Struktur des erhaltenen Produktes sein. Allerdings sind die Werte der Elementaranalyse für ein Polymeres gut, und im IR-Spektrum, das in der Lage und Intensität der Banden große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Monoazins 2 und mehr noch mit dem des Bisazins 61 (S.26) zeigt, finden sich die starken Perchloratbanden (z.B. bei 636 cm^{-1}) nicht mehr. Das Reaktionsprodukt ist eine braunrote, amorphe Substanz, die in den meisten organischen Lösungsmitteln sowie in Basen unlöslich, jedoch in Säure löslich ist und bis 350° nicht schmilzt. Weitere Eigenschaften des Polyazins 54 werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Aus dem Salz 53 entsteht beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge (Versuch 28, S.75) das Pyridonderivat 55 und die Reaktion mit Benzoylhydrazin liefert das Benzoylhydrazon 56 (Versuch 29, S.75).



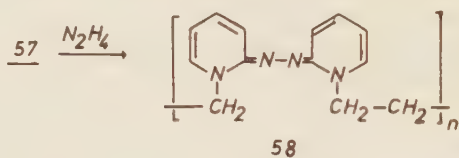
Die Struktur der Verbindungen 55 und 56 wird durch die Elementaranalyse sowie durch die IR-Spektren gestützt. Im IR-Spektrum von 55 tritt die intensive Carbonylabsorption des Lactams im Bereich von 1664 bis 1647 cm^{-1} ein, im Spektrum von 56 finden sich die Carbonylbanden des sekundären Amids bei 1630 und bei 1555 cm^{-1} .

II Als ein weiteres Doppelsalz der Struktur F wurde aus 1,3-Dibrompropan und 2-Chlor- bzw. 2-Brompyridin die Verbindung 57 dargestellt (Versuch 30, $X=\text{Br}$; Versuch 31, $X=\text{Cl}$; S.75 u.76).

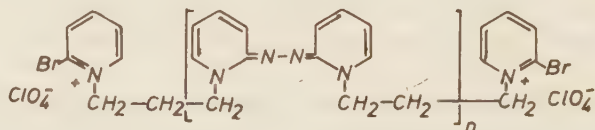


Für das Salz 57 liegen richtige Elementaranalysen vor, die IR-Spektren sind für X=Cl und X=Br, wie zu erwarten, sehr ähnlich und weisen starke Perchloratbanden (z.B. um 1100 cm^{-1}) auf.

Die Einwirkung äquimolarer Mengen Hydrazin auf Salz 57 sollte die Synthese des Polyazins 58 ermöglichen (Versuch 32, S.76).



Das Reaktionsprodukt, eine dunkelbraune, glasartige Substanz, die ab 120° zu erweichen beginnt, enthält noch Perchlorat, wie Banden um 1100 und 636 cm^{-1} im IR-Spektrum zeigen. Nach weiterem Umsatz mit überschüssigem Hydrazin steigt der Erweichungspunkt auf 140° , die Werte der Elementaranalyse weichen jedoch sehr stark von den für ein Polyazin 58 zu erwartenden ab, und im IR-Spektrum finden sich noch starke Perchloratbanden. Das Reaktionsprodukt ist in Dimethylformamid, Athanol, verdünnten Säuren und teilweise in Wasser löslich. Die Perchloratbanden im IR-Spektrum und die Wasserlöslichkeit machen die folgende Struktur für ein niedermolekulares Reaktionsprodukt wahrscheinlich:



Das Reaktionsprodukt wurde daher nicht weiter untersucht.

3.3 Die Synthese von Bisazinen

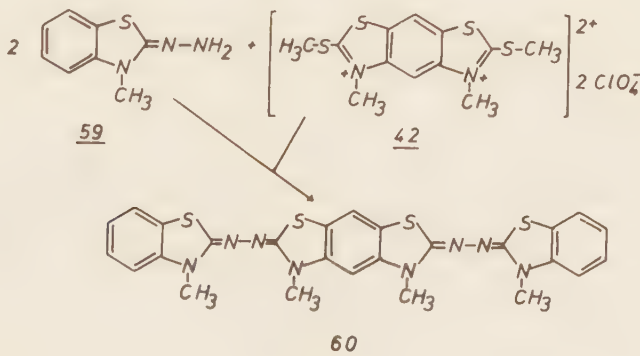
Für das Studium des Redoxverhaltens von Redoxpolymeren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zunächst das Redoxverhalten von oligomeren Modellsubstanzen zu untersuchen, da diese als niedermolekulare, lösliche Verbindungen bekannter Struktur den elektrochemischen Messungen leichter zugänglich sind als die polymeren Redoxsysteme. Prinzipiell ist für Redoxpolymere und oligomere Modellsubstanzen ein ähnliches Redoxverhalten zu erwarten.

Im Arbeitskreis von G.MANECKE³⁴⁾ sowie von englischen³⁵⁾ und amerikanischen³⁶⁾ Autoren wurden umfangreiche Untersuchungen an oligomeren Redoxsystemen mit der Hydrochinon-Chinon-Redox-Komponente vorgenommen.

Für das Redoxsystem der 2.2'-Azine lag es nahe, als Modellsubstanz Bisazine darzustellen, die zwei Azineinheiten und damit ein tetra-valentes Redoxsystem enthalten. Zur Synthese der Bisazine wurde ein bifunktionelles Salz mit einem Hydrazon umgesetzt.

3.31 Die Synthese eines Bisazins auf der Basis des Benzthiazolon-(2)-azins

Das Hydrazon 59³³⁾ reagierte glatt mit dem Doppelsalz 42 (Versuch 33, S.77) zum Bisazin 60, dem Dimeren des Azins 46.

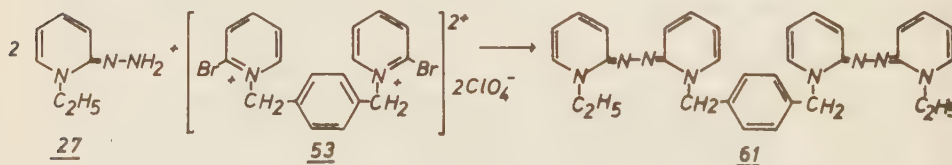


Die Schwierigkeit dieser Synthese bestand darin, das Salz 42 rein darzustellen. Die Struktur der Verbindung 60 wird durch die Elementaranalyse, das Basenäquivalentgewicht und das IR-Spektrum gestützt. Das IR-Spektrum gleicht in vielen Banden dem des Monoazins 46, wie die Abb.1 (S.25) zeigt, in der die IR-Spektren des Monoazins 46, des Bisazins 60 und des Polyazins 45 zusammengestellt sind.

Ein Massenspektrum ließ sich wegen des hohen Schmelzpunktes und des zu geringen Dampfdruckes von 60 nicht aufnehmen. Wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden reinen Salzes 42 konnte nur wenig (ca.300 mg) Bisazin 60 synthetisiert werden.

3.32 Die Synthese von Bisazinen des Pyridon-(2)-azins

A) In 43%iger Ausbeute entsteht aus dem Salz 53 und dem Hydrazon 27 das Bisazin 61 (Versuch 34, S.77).



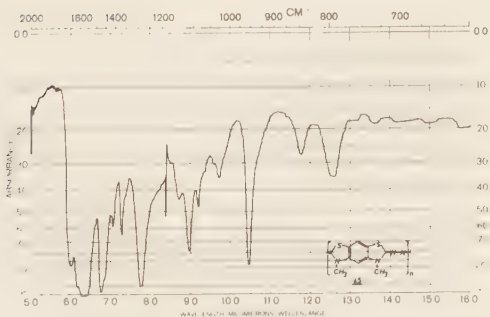
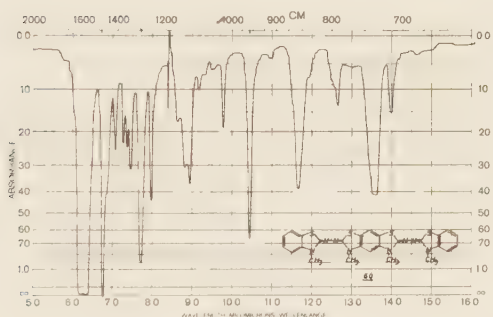
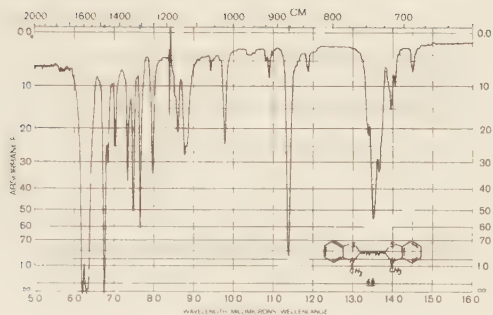


Abb.1 IR-Spektren
(5-16 μ) der struktur-
verwandten Verbindun-
gen 46, 60 und 45

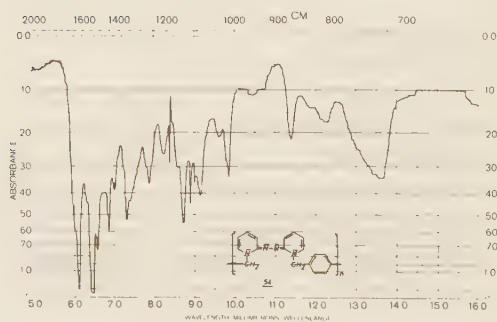
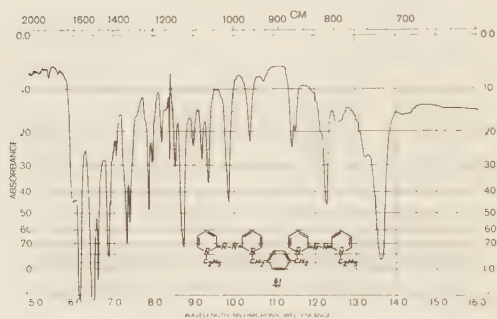
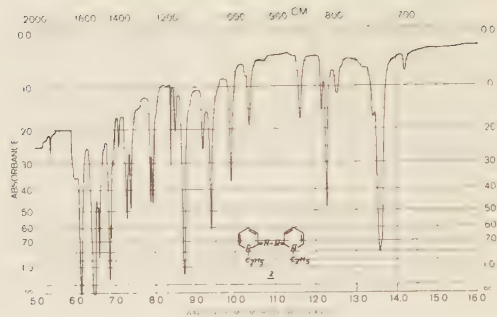
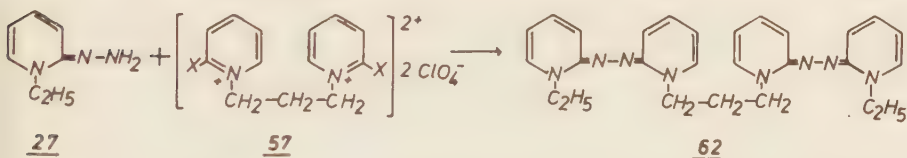


Abb.2 IR-Spektren
(5-16μ) der struktur-
verwandten Verbindun-
gen 2, 61 und 54

Für das Bisazin 61 liegen zum Beweis der Struktur eine richtige Elementaranalyse, ein Molpeak im Massenspektrum und das Basen-äquivalentgewicht vor. Das IR-Spektrum ist dem des Azins 2 sehr ähnlich, wie aus Abbildung 2 (S.26) hervorgeht.

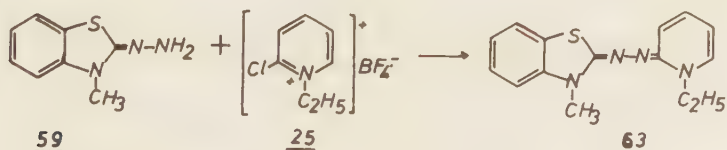
B) Auf analogem Weg sollte das Bisazin 62 dargestellt werden.



Die Umsetzung des Hydrazons 27 mit dem Salz 57 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) war ohne Erfolg, obwohl in vielen Ansätzen das Lösungsmittel und die Base variiert wurden (Versuch 35, S.78). Schon bei der Darstellung der Polyazine zeigte das Salz 57 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) eine geringere Neigung zur Reaktion mit Nucleophilen als das verwandte Salz 53. Da für $\text{X}=\text{Br}$ in Salz 57 dieselbe nucleofuge Abgangsgruppe wie in Salz 53 vorliegt, kann die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der Salze 53 und 57 möglicherweise in dem verschieden starken +I-Effekt der Benzyl- bzw. der Trimethylengruppe begründet sein. Die positivierende Wirkung, die das quarternäre Stickstoffatom des Pyridins auf das Kohlenstoffatom in 2-Stellung ausübt, wird durch den +I-Effekt der Trimethylengruppe anscheinend stärker geschwächt als durch den der Benzylgruppe.

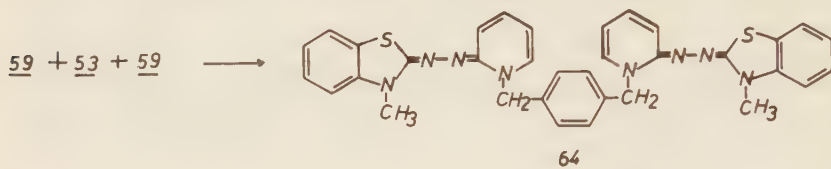
3.33 Die Synthese von Bisazinen eines unsymmetrischen Azins

A) Zum Vergleich mit den Azinen 2 und 46 wurde das Azin 63 aus dem Hydrazon 59 und dem Salz 25 hergestellt (Versuch 36, S.79).



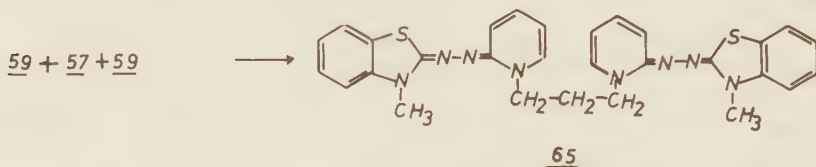
Seine Struktur wurde durch die Elementaranalyse, das Massenspektrum und das Basenäquivalentgewicht gesichert.

B) In glatter Reaktion ließ sich aus dem Salz 53 und dem Hydrazon 59 das Bisazin 64, ein Dimeres des Azins 63, gewinnen (Versuch 37, S.79).

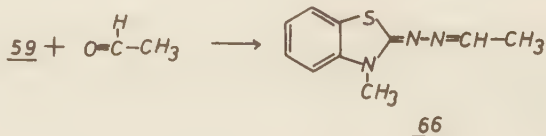


Die Struktur des Bisazins 64 wurde wie üblich gesichert. Das IR-Spektrum des Monoazins 63 ist nahezu identisch mit dem des Bisazins 64.

C) Bei der Darstellung des Bisazins 65 aus dem Salz 57 und dem Hydrazon 59 traten die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der Salze 53 und 57 erneut auf.



Wurde die Reaktion wie bei der Darstellung des Bisazins 64 in Dimethylformamid ausgeführt, so entstanden ein glasartiges und ein öliges Produkt. Mit einem Gemisch Äthanol/Dimethylformamid (8:1) als Lösungsmittel entstand neben einem Öl das Azin 66, das auch durch die Reaktion von Acetaldehyd mit dem Hydrazon 59 dargestellt wurde (Versuch 38, S.80).



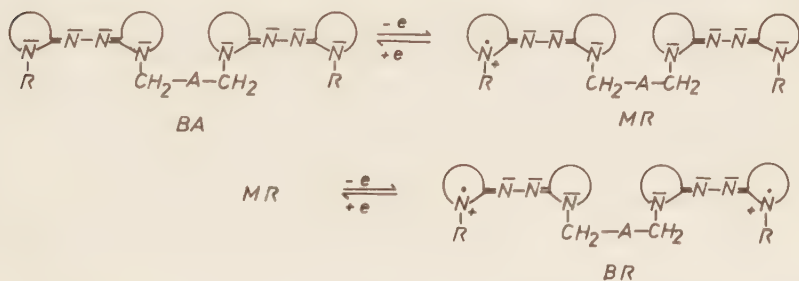
Mit Hexamethylphosphorsauretriamid wurde ein Lösungsmittel gefunden, in dem sich die Synthese des Bisazins 65 durchführen ließ (Versuch 39, S.80). Eine richtige Analyse, ein Molpeak im Massenspektrum und passende Werte für das Basenäquivalentgewicht liegen für die Verbindung 65 vor. Wie zu erwarten, zeigen die IR-Spektren von Monoazin 63 und Bisazin 65 große Ähnlichkeit.

3.4. Die Synthese der Radikalsalze

A) Grundsätzliches

HÜNIG et al.⁹⁾ hatten die Radikalstufe (Sem) der Monoazine durch Zugabe von einem Oxydationsäquivalent Blei (IV)-acetat zur Lösung des Azins (Rea) in Dimethylformamid erzeugt und das Radikalsalz mit Natriumperchlorat oder Natriumfluoroborat ausgefällt.

Für die Bisazine BA war mit fortschreitender Zugabe an Oxydationsmitteln die Bildung des Monoradikals MR und des Biradikals^x BR zu erwarten. Bei Erreichen von zwei Oxydationsäquivalenten sollte die Oxydation zum Biradikal^x BR erfolgt sein.



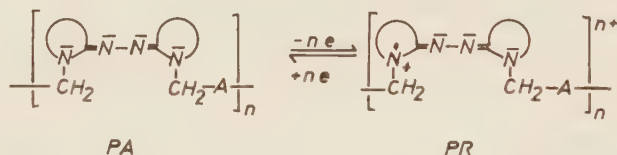
(Das Formelschema berücksichtigt nur eine der möglichen Verknüpfungen der Azineinheiten zum Bisazin.)

^xMit Biradikal (vgl.³⁷⁾ werden in dieser Arbeit Substanzen mit zwei ungepaarten Elektronen in einem Molekül bezeichnet. Über eine mögliche Wechselwirkung der Radikalelektronen miteinander soll damit keine Aussage gemacht werden.

Bislang ist noch wenig über stabile Polyradikale bekannt. (Im Unterschied zu Makro-Radikalen, die Polymere mit wenigen Radikalgruppen sind, werden als Polyradikale solche Polymeren bezeichnet³⁸⁾, die in allen oder zumindest sehr vielen Monomereinheiten ungepaarte Elektronen haben.)

In jüngster Zeit sind auf diesem Gebiet Arbeiten von R.C.SCHULZ et al.³⁹⁾ und vor allem von D.BRAUN et al.^{38),40)} erschienen.

Die Umsetzung der Polyazine PA mit einem Oxydationsäquivalent pro Struktureinheit sollte zu Polyradikalkationen PR führen.



B) Durchführung

In dieser Arbeit wurden die Monoradikalsalze 73, und 75, die Biradikalsalze 69, 70, 71 und 72 sowie die Polyradikalsalze 67 und 68 analog der Methode von HÜNIG et al.⁹⁾ dargestellt (Tab.1, S.31, s.auch Ausklappseite). Als Oxydationsmittel wurde Blei(IV)-acetat, in zwei Fällen auch Cer(IV)-sulfat verwendet.

Tab.1 Darstellung der Radikalsalze

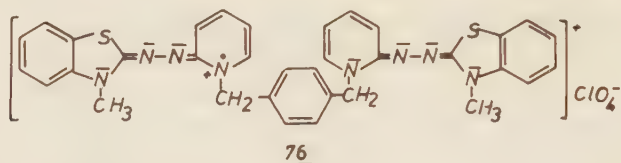
Kenn- ziffer	Versuch	Oxydat.- Mittel	Lösungs- Mittel	Anion	Farbe d. Salzes	Analyse
<u>67</u>	40	Blei(IV)- acetat	Eisess.	ClO_4^-	dunkel- grün	-
<u>68</u>	41	"	DMF/Eis- ess.	"	dunkel- violett	+
<u>69</u>	42	"	"	"	grün	-
<u>70</u>	43	"	"	"	schwarz- violett	++
<u>71</u>	44	"	"	"	blau- schwarz	++
<u>72</u>	45	Cer(IV)- sulfat	DMF/ $0,1\text{nH}_2\text{SO}_4$	"	blau- schwarz	++
<u>73</u>	46	"	"	"	blau	++
<u>75</u>	47	Blei(IV)- acetat	DMF/Eis- ess.	"	dunkel- blau	++
<u>76</u>	48	"	"	"	schwarz- blau	+

(Die Zeichen in der letzten Spalte weisen auf gute (++) , befriedigende (+) und schlechte (-) Werte der Elementaranalyse hin. Die Kennziffern beziehen sich auf die Strukturen in der Ausklappseite.)

In den meisten Fällen stimmen die gefundenen Werte der Elementaranalyse mit den berechneten überein und stützen die vermutete Struktur. Der Grund für die schlechte Analyse des Polyradikalsalzes 67 und des Biradikalsalzes 69 ist, daß die Oxydation wegen der Schwerlöslichkeit der Azine 45 und 60 nicht quantitativ bis zur Radikalstufe verläuft.

Bei der Umsetzung des Bisazins 64 mit nur einem Oxydationsäquivalent Blei(IV)-acetat (Versuch 48, S.84) ließ sich eine Substanz isolieren, deren Elementaranalysenwerte nahe bei den Werten des Monoradikalsalzes 76 (Typ MR) liegen. Das IR-Spektrum dieser Substanz ist, abgesehen von der geringeren Intensität der Perchloratbanden, mit dem des Biradikalsalzes 71 identisch. Ein zweifelsfreier Nachweis,

daß die isolierte Substanz vorwiegend das Monoradikalsalz 76 enthält, ist damit nicht erbracht, weil auch das Gemisch aus Bisazin 64, Monoradikalsalz 76 und Biradikalsalz 71 zu den gleichen Ergebnissen der Elementaranalyse und des IR-Spektrums führen könnte.



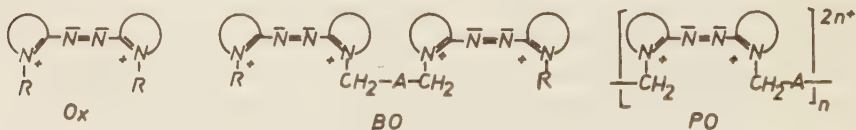
Die intensiv farbigen Radikalsalze verändern ihr Aussehen beim Aufbewahren nicht. Eine weitere Beschreibung ihrer Eigenschaften erfolgt in den Abschnitten 5 bis 8. Die IR-Spektren werden zusammen mit denen der Azosalze in Abschnitt 3.5 diskutiert.

3.5 Die Synthese der Azosalze

A) Grundsätzliches

HÜNIG et al.⁹⁾ stellten in den meisten Fällen die Azosalze der Monoazine dar, indem sie zur Lösung der Azine (Red) in Eisessig zwei Oxydationsäquivalente Blei(IV)-acetat gaben und die Azoquar-
täralsalze mit Natrium-fluoroborat oder -perchlorat ausfällten.

Die Oxydation der Monoazine (Red) zur Azosalzstufe (Ox) erfordert zwei, die Oxydation der Bisazine (BA) zur Bisazosalzstufe (BO) benötigt vier, und die Oxydation der Polyazine (PA) zur Polyazostufe (PO) verlangt pro Struktureinheit zwei Oxydationsäquivalente. Die zu erwartenden Strukturen der Azostufe sind (schematisch) für Mono-
azine mit Ox, für Bisazine mit BO und für Polyazine mit PO be-
zeichnet.



B) Durchführung

In Anlehnung an die Arbeiten von HÜNIG et al.⁹⁾ wurden die Mono-, Bis- und Poly-Azine in Eisessig oder stärkeren Säuren gelöst und in allen Fällen mit überschüssigem Oxydationsmittel umgesetzt. Als Oxydationsmittel dienten Blei(IV)-acetat, Cer(IV)-sulfat und 65%ige Salpetersäure. Die Ausfällung der Azoquartärsalze erfolgte mit Natriumperchlorat oder Perchlorsäure.

Tab.2 Darstellung der Azoquartärsalze

Kenn- ziffer	Versuch	Oxydat.- Mittel	Lösungs- Mittel	Anion	Farbe d. Salzes	Analyse
<u>77</u>	49	Blei(IV)- acetat	Eisess./ HClO ₄	ClO ₄ ⁻	tiefblau	+
<u>78</u>	50	"	Eisess.	"	violett- rot	+
<u>79</u>	51	"	Eisess./ HClO ₄	"	schwarz- blau	+
<u>80</u>	52	Cer(IV)- sulfat	Eisess./ 0,1nH ₂ SO ₄	"	rot	++
<u>81</u>	53	"	"	"	dunkelrot	++
<u>82</u>	54	"	"	"	rot	++
<u>83</u>	55	HNO ₃	Eisess./ HNO ₃	"	tief- violett	++
<u>85</u>	56	"	"	"	rotbraun	++

(Wie in Tab.1 werten die Zeichen in der letzten Spalte die Ergebnisse der Elementaranalyse, die Kennziffern verweisen auf die Strukturen in der Ausklappseite.)

Bei den Azosalzen stimmen die berechneten mit den gefundenen Elementaranalysenwerten noch etwas besser als bei den Radikalsalzen überein. Die Erklärung dafür ist, daß auch die schwerlöslichen

Azine wie das Polyazin 45 und das Bisazin 60 in gelöster Form oxydiert wurden und daß ein Überschuß an Oxydationsmitteln eingesetzt werden konnte. Anders als bei der Darstellung der Radikalsalze, wo sich wegen der Eigenschaft der Radikalstufe, im sauren Medium zu disproportionieren (s. Abschnitt 5), die Verwendung von starken Säuren als Lösungsmittel verbot, war bei der Erzeugung der Azostufe aus eben diesem Grund und wegen der Löslichkeit der Azine das Arbeiten im sauren Milieu besonders angebracht.

Über weitere Eigenschaften der Azosalze wird in den Abschnitten 5, 7 und 8 berichtet.

C) IR-Spektren:

Die IR-Spektren der Radikal- und Azo-Salze von Mono-, Bis- und Poly-Azinen sind nicht in dem Maße zur Stützung der vermuteten Struktur geeignet wie bei der reduzierten Stufe (Red bei den Monoazinen, BA bei den Bisazinen und PA bei den Polyazinen). Zum einen sind die Banden weniger scharf, zum andern wird beim Anfertigen der Kaliumbromid-Preßlinge wegen des hohen Redoxpotentials der Stufe Ox diese in vielen Fällen zur Radikalstufe Sem reduziert. Dies geht aus der Farbe der Azosalz-Tabletten hervor, die der Farbe der entsprechenden Radikalsalze gleicht, und aus den Spektren, die mit denen der zugehörigen Radikalsalze identisch oder ähnlich sind. Nur bei den Verbindungen 68 und 78, 70 und 80, 74 und 84 sind in der Farbe der Tabletten und in den IR-Spektren deutliche Unterschiede festzustellen. Das ist wegen des niedrigen Redoxpotentials (Abschnitt 8) der Azosalze 78, 80 und 84 verständlich. Die Abb. 3 (S. 35) zeigt die IR-Spektren der Radikalsalze 74, 70 und 68, die Abb. 4 (S. 36) enthält die Spektren der Azosalze 84, 80 und 78.

Die IR-Spektren von Radikal- und Azo-Salzen werden durch die Perchloratbanden um 1100 und bei 636 cm^{-1} geprägt. Die Intensität dieser Banden ist wegen der doppelt so großen Konzentration an Perchlorat bei den Azosalzen größer als bei den Radikalsalzen (vgl. Abb. 3 u. 4, S. 35). Der Vergleich der Spektren von verwandten Mono-, Bi- und Poly-Radikalsalzen zeigt gute bis befriedigende Übereinstimmung (s. Abb. 3, S. 35).

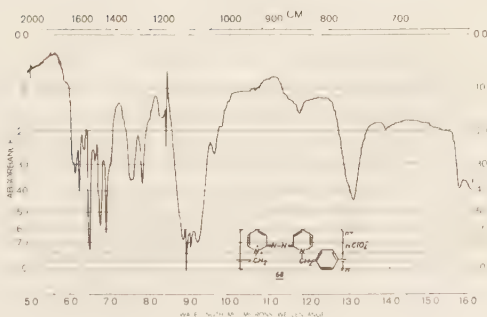
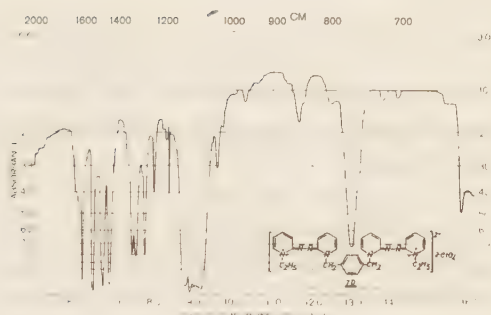
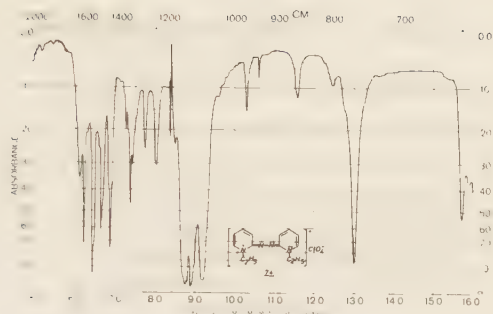


Abb.3 IR-Spektren
(5-16 μ) der struktur-
verwandten Radikal-
salze 74, 70 und 68

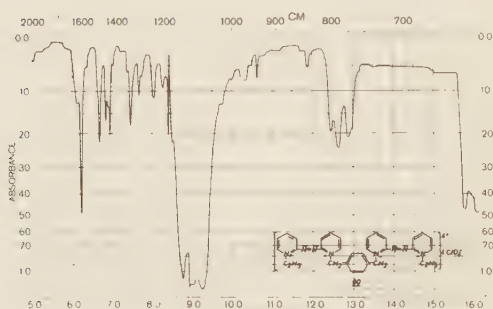
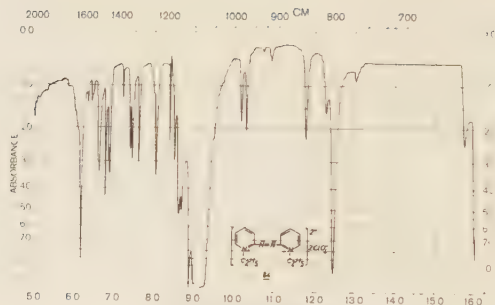
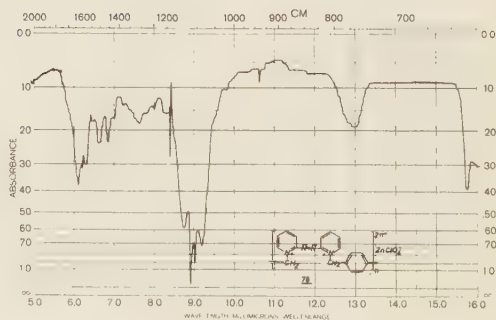


Abb.4 IR-Spektren
(5-16 μ) der struktur-
verwandten Azosalze
84, 80 und 78



4. Die Bestimmung der Basenäquivalentgewichte

Die Mono-Azine (Red) können je nach der Basizität ein oder zwei Protonen aufnehmen (s.S. 1). Bis-Azine (BA) sollten also maximal vier Protonen binden können.

Nach der Methode (s.exper. Teil) von MARKUNAS⁴¹⁾ wurden das Monoazin 63 und die Bisazine 60, 61, 64 und 65 mit Perchlorsäure in Eisessig titriert. Die so erhaltenen Basenäquivalentgewichte (Tab.3) stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den berechneten Werten überein und liefern einen weiteren Beweis für die vermuteten Strukturen.

Tab.3 Basenaquivalentgewichte nach MARKUNAS⁴¹⁾

Azin	Basenäquivalentgewicht berechnet für:			gefunden:
	1 Prot.	2 Prot.	4 Prot.	
<u>63</u>	284,4	142,2	-	284; 145
<u>60</u>	-	-	143,6	142
<u>61</u>	-	-	132,7	138
<u>64</u>	-	307,4	153,7	297; 162
<u>65</u>	-	276,4	138,2	272; 146

Zwar gestattet es diese Methode nicht, eine Rangfolge der Azine nach ihrer Basizität aufzustellen, jedoch zeigen die Titrationskurven Unterschiede in der Basizität der Stickstoffatome der Azinogruppe eines Azins auf. So akzeptiert das Monoazin 63 zunächst ein Proton pro Molekül und erst bei größerer Säurekonzentration ein zweites. Analog verhält sich das Bisazin 65, das in zwei voneinander getrennten Schritten je zwei Protonen bindet. Dagegen erfolgt die Protonierung der Bisazine 60 und 61 durch jeweils vier Protonen in einer Stufe. Die Erklärung für dieses Verhalten ist in dem

Einfluß des heterocyclischen Grundkörpers auf die Azinogruppe zu suchen. Nach HÜNIG et al.⁹⁾ ist das Pyridon-(2)-azin 2 basischer als das Benzthiazolon-(2)-azin 1. Daraus kann man folgern, daß in Azin 63 die Protonierung zunächst an dem Stickstoffatom der Azinogruppe erfolgt, das an das Pyridongerüst gebunden ist. Entsprechendes gilt für das Bisazin 65. Dagegen ist für die Stickstoffatome in den Azinogruppen der Bisazine 60 und 61 die gleiche Basisität anzunehmen. Die Meßergebnisse stehen in Einklang mit dieser Erklärung.

Überraschenderweise weicht das Verhalten des Bisazins 64 von dem der anderen Azine ab. Nach Aufnahme von zwei Protonen pro Molekül erfolgt offensichtlich keine weitere Addition mehr. Der Grund hierfür ist die Schwerlöslichkeit des entstandenen Bis-Hydroperchlorats, dessen weitere Protonierung nur langsam vonstatten geht. Läßt man das Bisazin 64 mit einem Überschuß an Perchlorsäure für mehrere Stunden stehen und titriert dann die überschüssige Säure mit Kaliumhydrogenphthalatlösung zurück, so findet man eine vollständige Protonierung beider Azinogruppen.

5. Elektronenanregungsspektren

Von den in Acetonitril gelösten Oxydationsstufen Red, Red+nH⁺, Sem und Ox der Monoazine und der Oxydationsstufen BA, BA+nH⁺, BR und BO der Bisazine wurden Elektronenspektren angefertigt. Die Beschreibung der Durchführung findet sich im experimentellen Teil. Die Werte für alle Oxydationsstufen des Azins 2 sind aus einer Veröffentlichung von HÜNIG et al.⁹⁾ abgeschätzt. Das Spektrenmaterial ist in den Tabellen 4, 5 und 6 zusammengefaßt. In den Tabellen werden zur Vereinfachung die Oxydationsstufen der Bisazine unter dem entsprechenden Namen der Monoazinstufen aufgeführt (z.B. BA^ΔRed). Das gleiche gilt für die Abbildungen 5-8.

Aus dem in den Tabellen 4,5 und 6 zusammengetragenen und in den Abbildungen 5-8 (S.40,41 u.44) dargestellten Spektrenmaterial lassen sich einige Gesetzmäßigkeiten ableiten.

Tab.4 Elektronenanregungsspektren von Azinen (Red) und protonierten Azinen (Red+nH⁺) in Acetonitril

Red Ver- bindg.	Maxima in nm (ξ)	Red+nH ⁺ Ver- bindg.	Maxima in nm (ξ)
<u>46</u>	333(43500);323(3400) 220(46300);	<u>46</u> +2H ⁺ " "Dispr. ^{xx}	290(25000);282(22000); 243(28250); 291(27000);281(25000);
<u>60</u>	--	<u>60</u> +4H ⁺	411(20000);340(16400); 309(34800);280(34500); 317(43250);259(44000);
<u>2^x</u>	336(23000);321(23000) 271(7000);	<u>2^x</u> +2H ⁺	310(17000);
<u>61</u>	333(43600);320(45800) 391(20000);	<u>61</u> +4H ⁺ " "Dispr. ^{xx}	309(32000); 312(67000);
<u>63</u>	331(31000);321(26700) 214(33000);	<u>63</u> +2H ⁺ " "Dispr. ^{xx}	292(18700);243(18500); 256(24000);
<u>64</u>	333(49000);323(44500) 215(60000);	<u>64</u> +4H ⁺ " "Dispr. ^{xx}	295(35000);242(23300); 294(47000);242(49000);
<u>65</u>	332(58000);322(50200) 215(64300);	<u>65</u> +4H ⁺ " "Dispr. ^{xx}	295(35000);244(27600); 294(53000);243(42000);

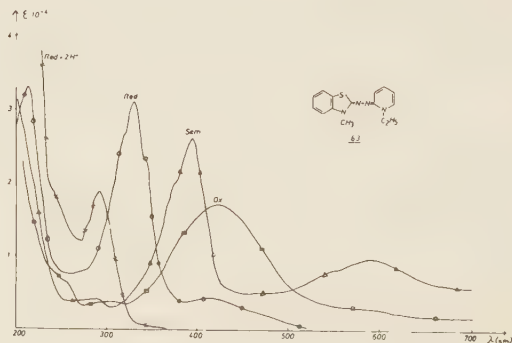
^xDie Werte für 2 sind aus einer Veröffentlichung von HÜNIG et al.⁹⁾ abgeschätzt.

^{xx}Werte für protonierte Azine (Red+nH⁺), die durch eine Disproportionierungsreaktion dargestellt wurden.

Spektren der Azine (Red) und der protonierten Azine (Red+nH⁺)

Die Spektren der Azine haben Maxima im UV-Bereich bei 210 nm und im längerwelligen Gebiet. Diese Banden werden bei Protonierung stark hypsochrom verschoben. Wegen zu geringer Löslichkeit in Acetonitril liegt vom Bisazin 60 nur das Spektrum der protonierten Verbindung vor. Der Vergleich mit dem Spektrum des protonierten Monoazins 46 zeigt eine bathochrome Verschiebung und eine größere Strukturierung der Banden. Die Erklärung dafür findet sich in dem größeren Chromophor, den der Benzobisthiazol-Grundkörper gegenüber Benzthiazol darstellt. Bei strukturverwandten Mono- und Bis-Azinen (z.B. 63 und 64), bei denen eine Verlängerung des Chromophors wegen der isolierenden Trimethylen- bzw. Xylylen-Gruppe nicht möglich ist, tritt folglich ein bathochromer Effekt nicht auf (s. Abb. 5 und 6, S. 40 u. 41 sowie Tab. 4). Dagegen ist der Betrag der Extinktionskoeffizienten der Bisazine etwa doppelt so groß wie der bei entsprechenden Monoazinen (s. Tab. 4).

Abb. 5 Elektronen-anregungsspektren des Azins 63 (Red), 63+2H⁺ (Red+2H⁺), des Radikalsalzes 75 (Sem) und des Azosalzes 85 (Ox) in Acetonitril



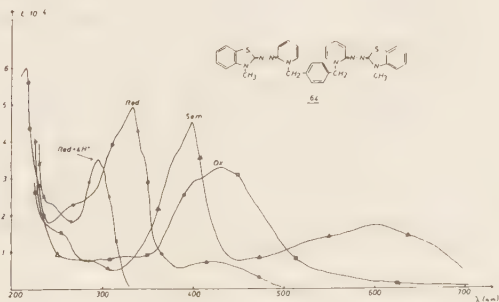
Tab.5 Elektronenspektren von Radikalsalzen (Sem)
in Acetonitril

Sem Verbin- dung	Maxima in nm (ε)	Sem Komprop. ^{xx}	Maxima in nm (ε)
<u>73</u>	648(4250);400(26300); 387(27000);260(4000);	—	—
<u>74</u> ^x	560(10000);522(9000); 387(40000);271(40000);	—	—
<u>70</u>	564(21000);528(20000); 387(75000);263(11000);	<u>70</u>	570(20000);530(19000); 389(79500);260(13000);
<u>75</u>	592(9500);395(26000); 377(20000);289(4100);	<u>75</u>	594(10000); 395(28800);285(3750);
<u>71</u>	597(11500);397(34500); 384(29000);295(13000);	<u>71</u>	604(17000); 398(45000);292(7400);
<u>72</u>	596(3800);393(15800); 367(16700);	<u>72</u>	594(15500);380(41400); 391(42250);290(8000);

^x Die Werte für 74 sind aus einer Veröffentlichung von HÜNIG et al.⁹⁾ abgeschätzt.

^{xx} Werte für Radikale (Sem), die in einer Komproportionierungsreaktion erzeugt wurden.

Abb.6 Elektronen-
anregungsspektren
des Bisazins 64
(Red), 64+4H⁺
(Red+4H⁺), des
Biradikalsalzes
71 (Sem) und des
Azosalzes 81 (Ox)
in Acetonitril



Spektren der Radikalsalze (Sem)

Die Elektronenspektren der Radikalsalze 70 - 75 haben ein Maximum um 390 nm und im längstwelligen Bereich eine mehr oder weniger strukturierte "Radikalbande". Die Spektren der Biradikale gleichen denen entsprechender Monoradikale (Abb.5 und 6, S.40, 41, Tab.5). Nur wenn die Lösung der Radikalsalze frisch ist, haben die Extinktionskoeffizienten der Biradikale einen doppelt so großen Betrag wie die entsprechenden Extinktionskoeffizienten der Monoradikale. Mehrere Tage alte Acetonitrillösungen der Radikalsalze 71 und 72 zeigen durch Banden der Stufe Red (BA) an, daß eine teilweise Reduktion stattgefunden hat.

Spektren der Azoquartärsalze (Ox)

Die Elektronenspektren der Azosalze haben ein Maximum im sichtbaren Gebiet und eine Bande (Schulter) im UV-Bereich. Wie zu erwarten, gleicht das Spektrum von Doppelazo-Salzen den entsprechenden Monoazoverbindungen (vgl. Abb.5 u.6, S.40). Die Extinktionskoeffizienten ϵ der Azoperchlorate sind halb so groß wie die der zugehörigen Bisazoperchlorate (Tab.6).

Tab.6 Elektronenspektren von Azoquartärsalzen (Ox)
in Acetonitril

<u>Ox</u> <u>Verbin-</u> <u>dung</u>	Maxima in nm (ϵ)	<u>Ox</u> Disprop. ⁺⁺ : Maxima in nm (ϵ)
<u>83</u>	510(25300); 258(7750)	510(31000); 257(30000)
<u>84</u> ⁺	324(20000); 237(12000)	-----
<u>80</u>	344(40500); 233(30750)	341(46000); 232(78000)
<u>85</u>	423(17000); 255(6500)	425(44500); 256(24000)
<u>81</u>	430(32500); 255(15100)	434(34000);
<u>82</u>	428(32600); 256(13400)	430(19600);

⁺Die werte von 84 sind aus einer Veröffentlichung von HÜNIG et al. abgeschätzt.

⁺⁺Werte für Azosalze, die durch Disproportionierung dargestellt wurden.

Disproportionierung und Komproportionierung⁴²⁾

In dem System $2 \text{ Sem} \rightleftharpoons \text{Red} + \text{Ox}$ kann das Gleichgewicht völlig auf die rechte Seite verschoben werden, indem die Stufe Red durch Protonierung abgefangen und aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Nur die Stufe Red bei Mono- und die Stufe BA bei Bis-Azinen wird protoniert. Die Radikalstufe (Sem bei Mono- bzw. BR bei Bis-Azinen) ist wegen der vorhandenen positiven Ladung(en) und auch wegen des Symmetrieverlustes bei Addition eines Protons (bzw. zweier Protonen) wesentlich schwächer basisch als die Stufe Red bzw. BA. Die Basizität der Azostufe kann wegen der doppelten bzw. vierfachen Ladung von Ox bzw. BO ganz vernachlässigt werden.

Auf Zusatz von Säure zur Lösung des Radikalsalzes verschwindet das Spektrum der Stufe Sem (bzw. BR), und es treten dafür die Banden der Stufen $\text{Red} + n\text{H}^+$ (bzw. $\text{BA} + n\text{H}^+$) und Ox (bzw. BO) auf. Ein Beispiel einer solchen Disproportionierungsreaktion zeigt die Abb.7, S.44. Zunächst wurden bei gleicher Konzentration die Spektren der Verbindungen 65 + 4H^+ ($\text{BA} + n\text{H}^+$), 72 (BR) und 82 (BO) aufgenommen. Dann wurde die Lösung des Radikalsalzes 72 mit Perchlorsäure versetzt und das Spektrum (Dispr.) der angesäuerten Lösung angefertigt. Es enthält nicht mehr die Banden des Radikals, sondern die des protonierten Azins 65 und des Azosalzes 82 (Tab.4 und 6, Abb.7, S.44). Weitere Beispiele zeigen die Tabellen 4 und 6.

Umgekehrt läßt sich aus äquimolaren Mengen Azin (Red bzw. BA) und Azosalz (Ox bzw. BO) in einer Komproportionierungsreaktion die Radikalstufe (Sem bzw. BR) darstellen, wodurch sich die Reversibilität des Redoxsystems und die besondere Stabilität des Radikals (Sem bzw. BR) eindeutig beweisen lassen. In Abb.8, S.44 wird die Komproportionierungsreaktion demonstriert. Zuerst wurden die Spektren des Azins 61 (BA), des Radikalsalzes 70 (BR) und des Azosalzes 80 (BO) aufgenommen, dann, bei gleicher Einzelkonzentration, das der Mischung aus 61 und 80. Dieses letzte Spektrum (Komprop.) entspricht dem des Radikals 70, nur sind die Extinktionen, wie zu erwarten, doppelt so groß.

In Tab.5, Spalte 3, finden sich die Daten analoger Komproportionierungen.

Die Elektronenspektren in den Abbildungen 5 und 6 (S.40,41) sind von Extinktionen auf Extinktionskoeffizienten umgerechnet.

Abb. 7

Disproportionierung
von Biradikal 72
(Sem) in prot. Bis-
azin und Bisazo-
salz (Dispr.)
Zum Vergleich:
prot. Bisazin 65
 $+4H^+$ (Red $+4H^+$) und
Bisazosalz 82 (Ox)

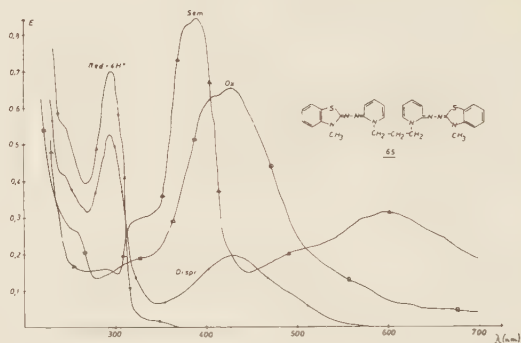
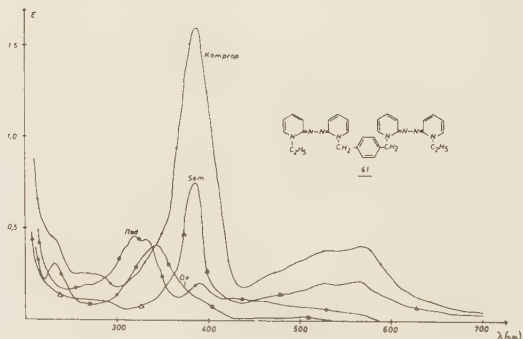


Abb. 8

Komproportionierung
von Bisazin 61 (Red)
und Bisazosalz 80
(Ox) zum Biradikal
70 (Komprop.)
Zum Vergleich:
Biradikal 70 (Sem)



6. Paramagnetismus der Radikalsalze

Das zu erwartende paramagnetische Verhalten der Radikalsalze (Sem, BR, PR) wurde durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität und der Elektronenspinresonanz untersucht.

6.1 Die Bestimmung der paramagnetischen Suszeptibilität mit der magnetischen Waage

Das Monoradikalsalz 75 und die Biradikalsalze 70-72 wurden nach der Zylindermethode von PLUCKER und GOUY⁴³⁾ mit der Magnetwaage auf paramagnetisches Verhalten untersucht. Verwendet wurden eine Apparatur und ein Verfahren, wie sie von FRYDRYCH⁴⁴⁾ beschrieben worden sind. Die gemessene paramagnetische Suszeptibilität (Tab.7, Spalte 3) wurde um den Betrag der diamagnetischen Suszeptibilität (Tab.7, Spalte 2) korrigiert, der aus den Pascalschen Atom- und Bindungs-Inkrementen⁴⁵⁾ berechnet wurde. Aus den so erhaltenen Molekularsuszeptibilitäten (Tab.7, Spalte 4) wurde der Radikalgehalt errechnet. Dabei wurde davon ausgegangen, daß ein Monoradikal eine Molekularsuszeptibilität von $1280 \cdot 10^{-6}$, ein Biradikal eine solche von $2560 \cdot 10^{-6}$ besitzt.

Tab.7 Paramagnetische Suszeptibilität einiger Radikalsalze aus Messungen mit der magnetischen Waage

Verbindung	Mol dia. $\cdot 10^6$	Mol para. gef. $\cdot 10^6$	Mol para. ges. $\cdot 10^6$	Radikalgehalt
<u>75</u>	- 169	301	470	37%
<u>70</u>	- 295	1808	2103	82%
<u>71</u>	- 360	2523	2883	113%
<u>72</u>	- 319	407	726	28%

Die resultierenden Werte für Molekularsuszeptibilität und Radikalgehalt zeigen an, daß die vier Radikalsalze paramagnetisch sind. Es fällt auf, daß zwei der drei vermessenen Biradikale einen relativ höheren Radikalgehalt haben als das Monoradikalsalz 75. Zugleich wird aus dem Radikalgehalt von 113% für die Substanz 71 sichtbar, daß die Methode, so wie sie angewendet wurde, nur qualitative Aussagen über den Radikalgehalt zuläßt. Einige Gründe dafür sind: Zu kleine Substanzmengen, ein nicht konstantes Magnetfeld und eine Änderung des Abstandes der Polschuhe während der Messung.

6.2 Die Bestimmung des Radikalgehaltes durch ESR-Spektroskopie

Meßmethode: 10^{-7} bis 10^{-6} Mol Radikalsalz wurden mit ca. 75 mg Kaliumchlorid fein gemörsert und mit dem Elektronenresonanzspektrometer 20X der AEG unter gleichen Bedingungen (Meßrohr, Probenmenge, Verstärkung, Modulation) vermessen.^x Als Bezugssubstanz diente Diphenylpicrylhydrazyl (Goldschmidts Radikal), für das 100% Radikalgehalt vorausgesetzt wurde. Das Produkt aus Linienbreite zum Quadrat und Signalamplitude wurde als Maß für die Zahl der Radikalelektronen genommen.

Außerdem wurde der g-Faktor der Radikalsalze bestimmt.

Ergebnisse: Die ESR-Spektren der Radikalsalze gleichen dem Spektrum von Diphenylpicrylhydrazyl, nur sind die Linienbreiten doppelt bis viermal so groß. Die Meßergebnisse in Tab.8 zeigen, daß die untersuchten Mono-, Bi- und Poly-Radikalsalze paramagnetisch sind; das geht sowohl aus der Zahl der ungepaarten Elektronen pro Mol und dem daraus berechneten Radikalgehalt als auch aus den g-Faktoren hervor. Der g-Faktor für ein freies Elektron beträgt $2,0023^{45)}$, für organische Radikale liegt er in der Nähe dieses Wertes. Der niedrigste Radikalgehalt liegt bei 11%, der höchste bei 83% (Tab.8).

^x Frau E. Werner danke ich sehr für die Aufnahme der ESR-Spektren.

Tab.8 Spins/Mol und g-Faktoren einiger Radikalsalze
aus ESR-Messungen

Verbin- dung	Spins/Mol	Radikalge- halt (i.%)	g-Faktor	Analyse
<u>73</u>	$1,7 \cdot 10^{23}$	28	$2,0044_2$	++
<u>69</u>	$2,65 \cdot 10^{23}$	22	$2,0042_2$	-
<u>67</u>	$7,5 \cdot 10^{22}$	12,5	$2,0044_0$	-
<u>74</u>	$1,7 \cdot 10^{23}$	28	$2,0044_0$	++
<u>70</u>	$1 \cdot 10^{24}$	83	$2,0036_6$	++
<u>68</u>	$5 \cdot 10^{23}$	83	$2,0041_0$	+
<u>75</u>	$9 \cdot 10^{22}$	15	$2,0048_1$	++
<u>71</u>	$2,7 \cdot 10^{23}$	22,5	$2,0045_7$	++
<u>72</u>	$1,3 \cdot 10^{23}$	11	$2,0042_3$	++

(Die Zeichen in der letzten Spalte weisen auf gute (++) ,
befriedigende (+) und schlechte (-) Elementaranalysen hin.)

Diskussion der Meßergebnisse: Die ESR-Messungen beweisen die Stabilität der Radikalstufe Sem und zeigen, daß die untersuchten Verbindungen bereits im festen Zustand einen z.T. hohen Radikalgehalt besitzen. Beim Vergleich des Biradikals 69 mit dem Biradikal 70 und des Polyradikals 67 mit dem Polyradikal 68 fällt der starke Unterschied in den Radikalgehalten auf. Es ist auf Grund der Elementaranalysen anzunehmen, daß die Oxydation des Bisazins 60 zum Biradikal 69 und des Polyazins 45 zum Polyradikal 67 nicht quantitativ verlaufen ist, so daß sich schon daraus die niedrige Spinkonzentration der Radikalsalze 67 und 69 erklären läßt. Nimmt man bei Bi- und Poly-Radikalen trotz der großen Stabilität dieser Oxydationsstufe eine intramolekulare Spinkompensation an (z.B. durch Disproportionierung in die Stufen BA bzw. PA und BO bzw. PO), so sind dafür die Strukturen der Verbindungen 69 und 67 besser geeig-

net als die von 70 und 68. Eine solche intramolekulare Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen würde daher den Radikalgehalt der Radikalsalze 69 und 67 stärker vermindern als bei den Verbindungen 70 und 68.

Die Beobachtung, daß die Biradikale 70 und 71 eine relativ höhere Spinkonzentration haben als das Monoradikal 75, war schon bei den Messungen mit der magnetischen Waage gemacht worden und wird durch die ESR-Untersuchungen bestätigt. Auch das Monoradikalsalz 74 hat weniger freie Elektronen pro Mol als die Radikalsalze 70 und 68. Diese Tatsache ist umso erstaunlicher, als eine intramolekulare Spinkompensation für Monoradikale nicht in Frage kommt. Man könnte annehmen, daß bei Bi- und Poly-Radikalen wie den Verbindungen 68 und 70 eine intramolekulare Spinkompensation von untergeordneter Bedeutung ist, und daß bei Monoradikalsalzen wegen eines geordneten stereochemischen Aufbaus der (kristallinen) Festkörper eine intermolekulare Spinkopplung besser erfolgen kann als bei Bi- und Poly-Radikalsalzen.

Die Meßergebnisse der ESR-Spektroskopie können allerdings nur als Richtwertedienen, da der 100%ige Radikalgehalt des Diphenylpikrylhydrazyls nicht gesichert ist und die Verwendung des Produkts aus Linienbreite zum Quadrat und Signalamplitude nur ein ungefähres Maß für die Zahl der ungepaarten Elektronen gibt und mögliche Unterschiede der Kurvenformen nicht berücksichtigt.

7. Die elektrische Leitfähigkeit

Meßmethode: Die zu untersuchenden Substanzen wurden zu Tabletten gepreßt und nach einer Methode und mit einer Apparatur vermessen ^x, wie sie von DANHAUSER und MANECKE⁴⁶⁾ beschrieben worden ist. In der Regel wurde der spezifische Widerstand ρ gemessen, aus dem die spezifische Leitfähigkeit σ nach $\sigma = 1/\rho$ berechnet wurde.

Ergebnisse: Die Werte der elektrischen Dunkelleitfähigkeit der drei Oxydationsstufen von Mono-, Bis- und Poly-Azinen sind in der Tabelle 9 zusammengefaßt, sie liegen zwischen 10^{-13} und $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Tab.9 Die spezifische elektrische Dunkelleitfähigkeit der drei Oxydationsstufen von einigen Mono-, Bis- und Poly-Azinen

Verbin- dung	$\sigma_{298^\circ \text{K}} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}] ; E^{\text{xx}} (\text{eV})$	Verbin- dung	$\sigma_{298^\circ \text{K}} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}] ; E^{\text{xx}} (\text{eV})$
<u>46</u>	$1,1 \cdot 10^{-9} ; 0,68$	<u>2</u>	$1 \cdot 10^{-10} ;$
<u>73</u>	$1,6 \cdot 10^{-8} ; 0,79$	<u>74</u>	$5,2 \cdot 10^{-8} ; 1,18$
<u>83</u>	$1 \cdot 10^{-10} ; 1,33$	<u>84</u>	$1,3 \cdot 10^{-10} ; 1,31$
<u>45</u>	$1,3 \cdot 10^{-7} ; 0,43$	<u>61</u>	$3,3 \cdot 10^{-10} ; 0,86$
<u>67</u>	$4,3 \cdot 10^{-5} ; 0,56$	<u>70</u>	$2,4 \cdot 10^{-9} ; 0,94$
<u>75</u>	$2,5 \cdot 10^{-10} ; 0,87$	<u>54</u>	$5,5 \cdot 10^{-10} ; 0,86$
<u>71</u>	$5,3 \cdot 10^{-9} ; 0,85$	<u>68</u>	$2 \cdot 10^{-9} ; 0,77$
<u>72</u>	$2,1 \cdot 10^{-7} ; 0,83$	<u>78</u>	$4 \cdot 10^{-13} ; 0,95$

^{xx} E = Aktivierungsenergie⁴⁷⁾

^x Frau G. Duckwitz danke ich für die Leitfähigkeitsmessungen. Herrn Prof. Dr. G. Koßmehl gilt mein besonderer Dank für seine wertvolle Hilfe bei der Diskussion der Meßergebnisse.

Diskussion der Meßergebnisse: Man geht davon aus, daß die elektrische Leitfähigkeit organischer Festkörper durch den Ladungstransport erstens innerhalb des Moleküls, zweitens von einem Molekül zum anderen zustande kommt. Daraus folgt, daß für den intramolekularen Ladungstransport die Struktur des Moleküls und für den intermolekularen der Ordnungszustand im Festkörper maßgebend sein müssen. Im wesentlichen bestätigen die Meßergebnisse diese Anschauung.

Für Mono-, Bis- und Poly-Azine wird übereinstimmend gefunden, daß die Radikalsalzstufe gegenüber den Stufen der Azine und der Azosalze die höchste Leitfähigkeit besitzt. Dieses Verhalten ist aus der Beweglichkeit des ungepaarten Elektrons im Radikalsalz zu erklären, die den Verlust eines Elektrons pro Struktureinheit mehr als wettmacht.

Je länger ein konjugiertes π -Elektronensystem ist, desto besser sollte die Leitfähigkeit sein. Der Vergleich der Polyradikale 67 und 68 bestätigt die Proportionalität von Leitfähigkeit und Länge des π -Elektronensystems. Im vermutlich teilweise coplanaren Polyradikal 67 geht die Konjugation durch das gesamte Molekül. Dagegen ist im Polyradikal 68 die Konjugation des π -Elektronensystems der Azineinheiten durch die Xylylengruppe unterbrochen; die wahrscheinliche Verdrillung der Strukturelemente erniedrigt die Ordnung im Festkörper des Polyradikals 68 mehr als im Radikalsalz 67. Struktur und Ordnungszustand begünstigen im Polyradikal 67 die Leitfähigkeit, im Radikalsalz 68 wirken diese Faktoren der Leitfähigkeit entgegen. So ist es verständlich, daß trotz seines hohen Radikalgehaltes (Abschnitt 6.2) das Polyradikalsalz 68 eine wesentlich schlechtere Leitfähigkeit zeigt als das Polyradikal 67.

8. Redoxuntersuchungen

Monomere, oligomere und polymere Redoxsysteme werden durch ihr Redoxpotential charakterisiert. Zur Untersuchung gelöster Redoxsysteme sind sowohl die potentiometrische Titration als auch die Polarographie geeignet. In dieser Arbeit wurden die Redoxpotentiale

von Mono- und Bis-Azinen nach der polarographischen Methode bestimmt, weil sie rasch und empfindlich arbeitet und auch dann noch brauchbare Ergebnisse liefert, wenn ein Teil der Reaktionsprodukte vom Lösungsmittel angegriffen wird.

Das Redoxpotential von unlöslichen Redoxsystemen, z.B. von Redoxharzen³⁾, kann durch Zugabe eines Redoxvermittlers potentiometrisch gemessen werden. Da diese Methode wegen der häufig schleppenden Einstellung des Endpotentials experimentell schwierig und zeitraubend ist, wurde in dieser Arbeit nur der Versuch gemacht, das Redoxverhalten der Polyazine durch die Bestimmung der Redoxkapazität zu untersuchen.

8.1 Polarographische Bestimmung der Redoxpotentiale

Polarographische Untersuchungen von HÜNIG et al.⁹⁾ hatten gezeigt, daß sich Monoazine wie die Verbindungen 1 und 2 reversibel an der rotierenden Platin-Elektrode über die Radikalstufe (Sem) zum Azodikation (Ox) oxydieren lassen. In dieser Arbeit sollten analoge Messungen an dem bisher unbekannten tetravalenten Redoxsystem der Bisazine 60, 61, 64 und 65 vorgenommen werden, um Informationen über die Lage der Halbstufenpotentiale, die Wertigkeit der Elektronenübergänge und die Größe der Semichinonbildungskonstanten zu erhalten.

Grundlagen: Unter der Voraussetzung, daß die Durchtrittsreaktion reversibel und mit großer Geschwindigkeit erfolgt und die Diffusionskoeffizienten der Oxydationsstufen etwa gleich groß sind, läßt sich nach BRDIČKA⁴⁸⁾ die Peterssche Gleichung

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{höhere Oxydationsstufe}]}{[\text{niedere Oxydationsstufe}]} \quad (1)$$

auch auf die Polarographie anwenden, weil sich nach ILKOVIČ^{49),50)} ein Zusammenhang zwischen den Konzentrationen von reduzierter und oxydierter Form und dem Diffusionsstrom i und dem Diffusionsgrenzstrom i_g herstellen läßt:

$$\frac{[\text{höhere Oxydationsstufe}]}{[\text{niedere Oxydationsstufe}]} = \frac{i}{i_g - i} \quad (2)$$

Für das bivalente Redoxsystem der 2.2'-Monoazine ist die Stromspannungskurve am Wendepunkt E_m in zwei gleichartige Teilkurven aufgetrennt. Während für die Gesamtreaktion $\text{Red} \xrightleftharpoons[+2e]{-2e} \text{Ox}$ gilt

$$E = E_m + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}, \quad (3)$$

werden die Einzelschnitte $\text{Red} \xrightleftharpoons[+e]{-e} \text{Sem}$ und $\text{Sem} \xrightleftharpoons[+e]{-e} \text{Ox}$

durch die folgenden Gleichungen beschrieben:

$$E = E_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Sem}]}{[\text{Red}]} \quad (4)$$

$$E = E_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Sem}]} \quad (5)$$

Mit E_1 und E_2 sind die Halbstufenpotentiale der Systeme Red/Sem und Sem/Ox bezeichnet.

Nach MICHAELIS⁵¹⁾ läßt sich die Semichinonbildungskonstante K_{Sem} aus den gemessenen Halbstufenpotentialen E_1 und E_2 bestimmen, wenn ihre Differenz größer als 120 mV ist:

$$\log K_{\text{Sem}} = \frac{E_2 - E_1}{0,059} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (6)$$

Liegen die Potentiale E_1 und E_2 nahe beieinander, so muß K_{Sem} nach ELEMA⁵²⁾ aus Indexpotentialen berechnet werden.

Die Semichinonkonstante K_{Sem} der 2.2'-Azone läßt sich nach (6) ermitteln, weil die Differenz von E_2 und E_1 mehr als 120 mV beträgt.

Der maximale prozentuale Anteil (%Sem) an Radikalkation Sem im Gleichgewichtsgemisch ($[\text{Red}] = [\text{Ox}]$) kann aus K_{Sem} bestimmt⁵³⁾ werden:

$$\% \text{ Sem} = \frac{\sqrt{K_{\text{Sem}}}}{\sqrt{K_{\text{Sem}}} + 2} \cdot 100 \quad (7)$$

Meßergebnisse und deren Diskussion

Die Tab.10 enthält die wesentlichsten Ergebnisse der polarographischen Untersuchungen, die an den aufgeführten Mono- und Bis-Azinen sowie an den Radikal- und Azosalzen in Acetonitril durchgeführt wurden.

Tab. 10 Polarographische Halbstufenpotentiale^x, Radikalbildungskonstanten^{xx} und Radikalgehalt^{xxx} einiger Mono- und Bis-Azine in Acetonitril

Verbindung	Halbstufenpot. ^{xx} (mV)		$E_2 - E_1$ (mV)	K_{Sem}^{xx}	% Sem ^{xxx}
	E_1	E_2			
<u>46</u>	418	943	525	$8 \cdot 10^8$	> 99,9
<u>73</u>	420	937	517	-	-
<u>83</u>	380	934	-	-	-
<u>2</u>	-224	307	531	$1 \cdot 10^9$	> 99,9
<u>61</u>	-210	304	514	$1 \cdot 10^{17}$	> 99,99
<u>70</u>	-234	296	530	-	-
<u>80</u>	-223	290	513	-	-
<u>63</u>	110	656	546	$8 \cdot 10^8$	> 99,9
<u>75</u>	95	639	544	-	-
<u>85</u>	-	658	-	-	-
<u>64</u>	108	646	538	$9 \cdot 10^{17}$	> 99,99
<u>71</u>	90	632	542	-	-
<u>81</u>	138	643	505	-	-
<u>65</u>	151	703	552	$3 \cdot 10^{18}$	> 99,99
<u>72</u>	-	703	-	-	-
<u>82</u>	162	698	536	-	-

^xFür die Bisazine (BA) sind E_1 bzw. E_2 die Halbstufenpotentiale der Systeme Bisazin (BA)/Biradikal⁸⁶ bzw. Biradikal (BR)/Bisazosalz (BO) (vgl.S. 29 u.32).

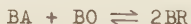
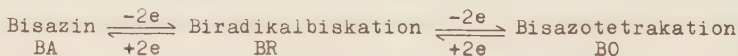
^{xx}Im Fall der Bisazine ist K_{Sem} die Bildungskonstante des Biradikals (BR).

^{xxx}Der maximale Radikalgehalt (%Sem) bezeichnet bei den Bisazinen den maximalen Biradikalgehalt.

Die Gleichstrompolarogramme von Mono- und Bisazinen enthalten in der Regel zwei gut ausgebildete Stufen. Mit Hilfe eines Auswertelineals (Fa. Metrohm) wurden die Halbstufenpotentiale bestimmt.

Da für die tetravalenten Bisazine auch nur zwei Stufen in den Potentialkurven gefunden wurden und sich aus dem Verlauf der Kurven keine Anhaltspunkte für das Auftreten größerer Mengen weiterer Zwischenstufen ergaben, wurde angenommen, daß in einem Zweielektronenschritt das Bisazin (BA) zum Biradikalkation (BR) oxydiert wurde, aus dem in einem weiteren Zweielektronenschritt das Bisazotetradikation (BO, vgl. S. 29 u. 32) entstand. Diese Anschauung wird dadurch unterstützt, daß die Halbstufenpotentiale strukturverwandter Mono- und Bis-Azine recht gut übereinstimmen, so liegen z.B. die Halbstufenpotentiale des Monoazins 2 bei -224 und +307 mV, die des Bisazins 61 bei -210 und +304 mV. Außerdem ist die Existenz und Stabilität des Biradikalkations (BR) durch seine Isolierung als Perchlorat bewiesen. Eine weitere Rechtfertigung erfährt die obige Annahme dadurch, daß beim Zusammengeben äquimolarer Mengen an Bisazin (BA) und Bisazosalz (BO) in einer Komproportionierungsreaktion (vgl. Abschnitt 5, S. 43) nur das Biradikal BR gebildet wird. Würden auch größere Mengen weiterer Zwischenstufen (z.B. das Monoradikal MR, vgl. S. 29) entstehen, so müßten entsprechende Mengen der Ausgangssubstanzen (z.B. das Azosalz BO) zurückbleiben. Es sind aber ausschließlich die Banden des Biradikals BR im Elektronenspektrum zu finden.

Unter den gemachten Voraussetzungen läßt sich die Oxydation der Bisazine BA wie folgt beschreiben (vgl. S. 29 und 32):



$$K_{\text{BR}} = \frac{[\text{BR}]^2}{[\text{BA}][\text{BO}]}$$

Die analoge Verwendung der Gleichungen (3) bis (7) ergibt:

$$E = E_m + \frac{RT}{4F} \ln \frac{[BO]}{[BA]} \quad (3a)$$

$$E = E_1 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[BR]}{[BA]} \quad (4a)$$

$$E = E_2 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[BO]}{[BR]} \quad (5a)$$

$$E_m = \frac{E_1 + E_2}{2}$$

$$\log K_{BR} = \frac{E_2 - E_1}{0,030} \quad (25^\circ C) \quad (6a)$$

$$\%BR = \frac{\sqrt{K_{BR}}}{\sqrt{K_{BR}} + 2} \cdot 100 \quad (7a)$$

Dabei sind in den Gleichungen (3a) bis (7a) mit E_1 bzw. E_2 die Halbstufenpotentiale der Systeme BA/BR bzw. BR/BO und mit K_{BR} bzw. $\%BR$ die Bildungskonstante bzw. der maximale, prozentuale Anteil des Biradikals BR im Gleichgewichtsgemisch ($[BA]=[BO]$) bezeichnet.

Die für die Monoazine nach den Gleichungen (6) und (7) und für die Bisazine nach den Gleichungen (6a) und (7a) berechneten Radikalkonstanten und maximalen Radikalkonzentrationen sind in den Spalten 4 und 5 der Tab.10 aufgeführt. Sie zeigen, daß die große Stabilität der Monoradikalkationen (Sem) durch die der Biradikalkationen noch bei weitem übertroffen wird. Im Gleichgewichtsgemisch ($[Red]=[Ox]$) bzw. ($[BA]=[BO]$) liegen fast ausschließlich das Monoradikal (Sem) bzw. bei den Bisazinen (BA) das Biradikal (BR) vor.

Die Lage der Halbstufenpotentiale, die aus den Gleicnstrompolarogrammen ermittelt wurde, stimmt häufig mit früheren oder späteren Messungen nicht überein. Von SAUER⁵⁵⁾ wurden dieselben Beobachtungen gemacht. Es wird angenommen, daß Änderungen des Diffusionspotentials die Ursache der schlechten Reproduzierbarkeit sind. Um

diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde den Meßlösungen der Azine das Monoazin 2 als Eichsubstanz zugegeben, dessen Halbstufenpotentiale E_1 und E_2 als Bezugswerte genommen wurden. Die aufgeführten Halbstufenpotentiale stellen jedoch verlässliche Relativwerte dar, da ihre Differenz bei mehreren Messungen gleich blieb. Die Verwendung der Halbstufenpotentiale zur Berechnung der Radikalbildungskonstanten ist deshalb möglich.

Die Reversibilität eines Redoxsystems läßt sich gut nachweisen, wenn sämtliche Oxydationsstufen vorliegen. Die reduzierende Vermessung der höheren Oxydationsstufe muß dann dieselben Halbstufenpotentiale liefern wie die oxydierende Vermessung der niederen Oxydationsstufe. Innerhalb der Fehlergrenze ist das bei den untersuchten Mono- und Bisazinen der Fall.

Es erscheint verständlich, daß das Monoazin 63 wegen seiner strukturellen Verwandtschaft mit den Azinen 46 und 2 Halbstufenpotentiale hat, die zwischen denen von 2 und 46 liegen. Die Halbstufenpotentiale der Bisazine 61 und 64 haben nahezu die gleichen Werte wie ihre zugehörigen Monoazine 2 und 63. Das Bisazin 65 dagegen liegt mit seinen Halbstufenpotentialen etwa 50 mV über denen des Monoazins 63. Die Untersuchung des Bisazins 60 in Dimethylformamid ergab nicht auswertbare Polarogramme, weil sich die Meßelektrode in kurzer Zeit mit einer Schicht des Oxydationsproduktes (vermutlich das Biradikal-salz) überzog. Das Monoazin 46 ist von KIESSLICH⁵⁶⁾ ebenfalls polarographisch in Acetonitril vermessen worden. Die von ihm gefundenen Werte betragen: $E_1 = 563$ mV; $E_2 = 1095$ mV und $K_{Sem} = 10^9$.

Von den untersuchten Substanzen wurden auch die Wechselstrompolarogramme aufgenommen, die z.T. gut ausgebildete, z.T. aber auch breite, schlecht auswertbare Maxima zeigen. Die daraus bestimmten Halbstufenpotentiale stimmen nur selten mit den aus den Gleichstrompolarogrammen erhaltenen Werten überein, in der Regel sind sie zu höheren Potentialen hin verschoben, die Differenz zwischen E_1 und E_2 ist meistens größer. Über dieselben Beobachtungen berichtet neben SAUER⁵⁵⁾ auch SCHLAF⁵⁷⁾. Als Grund für die Diskrepanz der aus Gleich- und Wechselstrommessungen gewonnenen Werte muß vor allem die Tatsache angenommen werden, daß bei Wechselstrom der innere Widerstand der Meßlösung nicht kompensiert werden kann.

Die Meßmethode ist im experimentellen Teil beschrieben.

8.2 Versuche zur Bestimmung der Redoxkapazität

Da die Polyazine 45 und 54 nur in kleinen Mengen vorlagen, kam eine Bestimmung der Redoxkapazität nach dem Säulenverfahren nicht in Frage.

Nach einer ersten Methode wurden die Polyazine 45 und 54 mit Cer(IV)-sulfat umgesetzt. Der Verbrauch an Cer(IV)-sulfat wurde bestimmt. Er lag wesentlich höher, als für die Oxydation zur Stufe der Azosalze 77 und 78 zu erwarten war. Es muß angenommen werden, daß ein oxydativer Abbau der Substanzen erfolgt ist.

Nach einer zweiten Methode wurde das Polyazosalz 77 mit Hydrochinonlösung in Eisessig gerührt. Die Elementaranalyse des Reaktionsproduktes zeigte jedoch, daß eine Reduktion des Polyazosalzes 77 nicht stattgefunden hatte, die Elementaranalysen und IR-Spektren der Ausgangssubstanz und des Reaktionsproduktes waren nahezu identisch.

9. Zusammenfassung

Das reversible, bivalente Redoxsystem der 2.2'-Azine aromatischer Heterocyklen sollte als Redoxkomponente darzustellender Redoxpolymerer verwendet werden. Azine dieses Typs enthalten die isolierbaren Oxydationsstufen Red, Sem und Ox (S.1), wobei auch die Radikalkationstufe Sem stabil ist. Auf der Basis der Azine 1 und 2 (S.2), von denen Azin 1 ein sehr hohes, Azin 2 ein niedriges Redoxpotential besitzt, sollten Redoxpolymere (Polyazine) dargestellt werden, die eine Eignung als Oxydations- bzw. als Reduktionsmittel erwarten ließen. Außerdem war die Isolierung von Polyradikalkationensalzen im Hinblick auf ihren Radikalgehalt und ihre elektrische Leitfähigkeit interessant, zudem wurde damit ein Beitrag auf dem Gebiet der bisher wenig untersuchten Polyradikale erwartet.

Darstellung von Polyazinen

A) Durch Polymerisation der vinylierten Azine 1 und 2 sollten die entsprechenden Polyazine dargestellt werden. Die Synthese der Vinyl-Azine wurde versucht durch:

- 1.) Bromierung von Äthylazinen oder ihrer Vorstufen und anschließende Dehydrohalogenierung
- 2.) Reduktion einer Acetylgruppe und deren anschließende Dehydratisierung zur Vinylgruppe, die sich an geeigneten Vorstufen der Azine 1 u. 2 befand
- 3.) Dehydratisierung einer Hydroxyäthylgruppe an geeigneten Vorstufen des Azins 2.

Bei diesen Versuchen wurden einige neue Verbindungen synthetisiert, die Darstellung von Vinyl-Azinen gelang jedoch nicht.

B) Versuche zur Darstellung von Polyazinen durch polymeranaloge Umsetzungen schlugen ebenfalls fehl.

C) Die Darstellung von Polyazinen gelang durch Polykondensation der bifunktionellen Salze 42 und 53 (s. Ausklappseite) mit Hydrazin in Dimethylformamid zu den Verbindungen 45 und 54. Aus der analogen Umsetzung des Salzes 57 mit Hydrazin entstand ein niedermolekulares Reaktionsprodukt.

Die Salze 42, 53 und 57 wurden erstmals dargestellt, die Synthese von 42 war präparativ schwierig. Die Struktur der Polyazine 45 und 54 konnte durch Elementaranalysen und IR-Spektren (Abb. 1 u. 2, S. 25) sowie durch die Oxydation zu den Polyradikal- und Polyazo-Salzen gesichert werden.

Darstellung von Bisazinen (BA)

Als Modellverbindungen der Polyazine 45 und 54 wurden die Bisazine 60 und 61 aus den Salzen 42 und 53 durch Umsetzung mit den Hydrazonen 59 (S. 23) und 27 (S. 24) dargestellt. Die hier erstmalig dargestellten Bisazine stellen ein bisher unbekanntes tetra-

valentes Redoxsystem dieser Art dar. Zum Vergleich wurden erstmalig das Monoazin 63 und die Bisazine 64 und 65 synthetisiert (S.27 u.28). Die Strukturen der Mono- und Bis-Azine wurden durch die Elementaranalyse, das Massen- und IR-Spektrum sowie weitere Untersuchungen gesichert (s.u.).

Darstellung der Radikalkationensalze

Die Radikalkationensalze der Polyazine 45 und 54, der Bisazine 60, 61, 64 und 65 und der Monoazine 46 und 63 wurden neu dargestellt. Die Radikalkationen der Mono- und Poly-Azine wurden durch Oxydation der Azine mit einem Oxydationsäquivalent, die Biradikalkationen der Bisazine mit zwei Oxydationsäquivalenten Blei(IV)-acetat erzeugt. Die Ausfällung der Radikalkationensalze erfolgte mit Natriumperchlorat. IR-Spektren (Abb.3, S.35) und Elementaranalysen sowie weitere Untersuchungen (s.u.) stützen die vermuteten Strukturen.

Darstellung der Azosalze

Die Oxydation der oben aufgeführten Mono-, Bis- und Poly-Azine mit überschüssigem Oxydationsmittel und die anschließende Ausfällung mit Perchlorat lieferten die Azoquartärsalze, deren Strukturen ebenfalls durch Elementaranalysen, IR-Spektren und weitere Untersuchungen (s.u.) gesichert wurden.

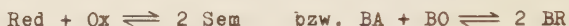
Basenäquivalentgewichte

Die Stufe Red der Monoazine kann maximal zwei, die Stufe BA der Bisazine kann maximal vier Protonen aufnehmen. Durch potentiometrische Titration des Monoazins 63 und der Bisazine 60, 61, 64 und 65 mit Perchlorsäure in Eisessig wurden die Basenäquivalentgewichte bestimmt, die ein weiterer Strukturbeweis sind.

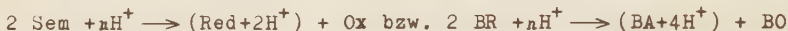
Elektronenanregungsspektren

Von allen drei Oxydationsstufen der Monoazine 2, 46 und 63 und der Bisazine 61, 64 und 65 wurden im UV- und sichtbaren Bereich Elektronenspektren in Acetonitril aufgenommen. Ebenso wurden von

den genannten Mono- und Bis-Azinen und von dem Bisazin 60 die Spektren der protonierten Stufe Red bzw. BA angefertigt. Der Vergleich der gleichen Oxydationsstufen strukturverwandter Mono- und Bisazine führte zur Sicherung der vermuteten Strukturen. Beim Zusammengeben äquimolarer Mengen der höchsten und niedersten Oxydationsstufe der Mono- bzw. Bisazine wurde gemäß den Gleichgewichten



die mittlere Oxydationsstufe in einer Komproportionierungsreaktion gebildet. Bei Zugabe von Säure zur Lösung der mittleren Oxydationsstufe (Sem bzw. BR) verschwand das Spektrum der Radikalkationstufe, dafür traten die Banden der protonierten niedersten Stufe und der höchsten Stufe auf:



In dieser Disproportionierungsreaktion werden die obigen Gleichgewichte völlig nach rechts verschoben, weil die Stufen Red bzw. BA durch Protonierung aus dem Gleichgewicht entfernt werden.

Sowohl die Komproportionierungs- als auch die Disproportionierungsreaktion beweisen die Reversibilität der untersuchten Redoxsysteme.

Paramagnetismus der Radikalkationensalze

Durch Suszeptibilitätsmessungen mit der magnetischen Waage und durch die ESR-Spektroskopie wurden Richtwerte für den Radikalgehalt der Radikalkationensalze im festen Zustand erhalten. Gleichzeitig wurde damit die große Stabilität der Radikalstufe von Mono-, Bis- und Polyazinen bewiesen. Die größten Radikalgehalte zeigten das Polyradikalkationensalz 68 und das Biradikalsalz 70 mit etwa 80%.

Elektrische Leitfähigkeit

Es wurde gefunden, daß in allen Fällen die Radikalkationensalze die höchste Leitfähigkeit der drei Oxydationsstufen besitzen. Zwischen der Leitfähigkeit und der Struktur konnten Beziehungen aufgezeigt werden. Die höchste Leitfähigkeit der untersuchten Verbindungen wurde bei dem Polyradikalsalz 67 mit $\sigma_{298^\circ\text{K}} = 4,3 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ gefunden.

Redoxverhalten

A) Redoxkapazität.

Die Bestimmung der Redoxkapazität der Polyazine 45 und 54 wurde nach zwei Methoden ohne Erfolg versucht.

B) Redoxpotentiale

Durch polarographische Gleichstrommessungen in Acetonitril wurden die Redoxpotentiale der Monoazine 2, 46 und 63 und der Bisazine 61, 64, 65 bestimmt. Sowohl für Mono- als auch für Bis-Azine wurden Stromspannungskurven mit zwei Stufen gefunden. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß das tetravalente Redoxsystem der Bisazine in einem Zweielektronenschritt zunächst zum Biradikalbiskation (BR) und in einem weiteren Zweielektronenschritt zum Bisazotetrakation (BO) oxydiert wurde. Aus den Halbstufenpotentialen, die bei strukturverwandten Mono- und Bis-Azinen sehr ähnlich sind, konnten die Radikalkationbildungskonstanten und der maximale Radikalkationanteil im Gleichgewichtsgemisch ($[\text{Red}] = [\text{Ox}]$) bzw. ($[\text{BA}] = [\text{BO}]$) bestimmt werden. Die großen Bildungskonstanten der Monoradikale (Sem) mit Werten von 10^9 werden bei weitem durch die Bildungskonstanten der Biradikale (BR) übertroffen, deren Werte bei 10^{17} liegen. Dem entsprechen maximale Radikalgehalte im Gleichgewichtsgemisch (s.o.) von mehr als 99,9%. Die Reversibilität der untersuchten Redoxsysteme konnte dadurch nachgewiesen werden, daß die reduktive und oxydative Messung aller Oxydationsstufen innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmende Werte der Halbstufenpotentiale erbrachte.

10. Experimenteller Teil

10.1. Allgemeine Methoden

A) Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 237 von KBr-Preßlingen aufgenommen.

B) Die Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Schmelzpunktmikroskop bestimmt.

C) Die Elektronenspektren wurden mit dem Spektrophotometer DK-2A der Fa. Beckman aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde spektralreines Acetonitril verwendet. Die Lösungen wurden in 1 cm-Küvetten vermessen.

Genau $5 \cdot 10^{-6}$ Mol der Oxydationsstufen Red, Sem und Ox bei den Monoazinen und der Stufen BA, BR und BO bei den Bisazinen wurden in 25 ml-Meßkolben mit Acetonitril gelöst. 1 ml dieser Stammlösung ($c = 2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) wurde zu 10 ml Lösung aufgefüllt ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) und vermessen. Zur Messung der protonierten Mono- und Bisazine wurde 1 ml der Stammlösung zu 5 ml Acetonitril und 1 ml konz. Schwefelsäure gegeben und auf 10 ml mit Acetonitril aufgefüllt ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l). Die Substanzen 61 und 64 sind schwerer löslich, von ihnen wurde eine $2 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung hergestellt. $1 \cdot 10^{-6}$ Mol des Bisazins 60 wurde in einem Gemisch von 40 ml Acetonitril und 1 ml konz. Schwefelsäure gelöst und mit Acetonitril auf 50 ml aufgefüllt ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l).

Für die Komproportionierungsreaktion wurden je 1 ml der Stammlösungen von Red und Ox bei den Monoazinen und von BA und BO bei den Bisazinen zusammengegeben und auf 10 ml aufgefüllt. Im Fall der Verbindungen 61 und 64 wurden äquimolare Lösungen von BA verwendet.

Für die Disproportionierungsreaktion wurde je 1 ml der Stammlösung von Sem bzw. BR in ein Gemisch von 5 ml Acetonitril und 1 ml 70%iger Perchlorsäure gegeben und mit Acetonitril auf 10 ml aufgefüllt.

D) Zur Bestimmung der Basenaquivalentgewichte wurden ca. 5 mg der Verbindungen 60, 61, 63, 64 und 65 genau eingewogen und in 30 ml Eisessig gelöst bzw. suspendiert. Es wurde mit ca. $2 \cdot 10^{-3}n$ Perchlorsäure potentiometrisch titriert. Bisazin 64 wurde mit überschüssiger Perchlorsäure 6 Std. stehengelassen, dann wurde mit $2 \cdot 10^{-3}n$ Kaliumhydrogenphthalatlösung (Eisessig) zurücktitriert.

E) Meßmethode der Polarographie: Alle Messungen wurden mit dem Polarographiestand E 354 S und dem Registriergerät Polarecord R 261 der Fa. Metrohm, Herisau, durchgeführt. Bei Gleichstrommessungen wurde der iR-Compensator E 446, bei Wechselstrom der AC-Modulator E 393 zugeschaltet. Die Aufnahmegeschwindigkeit betrug 1 Volt/6 Min. Als Meßelektrode diente eine rotierende Platinelektrode, die nach jeder Messung in Chromschwefelsäure gereinigt wurde. Bezugselektrode war eine Ag/AgCl-Elektrode mit ges. KCl-Lösung (als Stromschlüssel. Als Lösungsmittel wurde optisch reines Acetonitril verwendet. Die Depolarisatorlösung war $1 \cdot 10^{-4}$ molar, nur die Bisazine 61 und 64 wurden als $2 \cdot 10^{-5}$ molare Lösungen vermessen. Die Konzentration des Leitsalzes, Tetraäthylammoniumfluoroborat ⁵⁴⁾, betrug 0,1 Mol/l. Zur Verdrängung des gelösten Sauerstoffs wurde die Meßlösung vor der Messung 10 Min. mit Reinststickstoff gespült, während der Messung wurde Stickstoff übergeleitet. Die Meßtemperatur betrug 25°C. Die Auswertung der Gleichstrompolarogramme wurde mit Hilfe eines Auswertelineals der Fa. Metrohm durchgeführt. Als Bezugswerte dienten die Halbstufenpotentiale der Verbindung 2, von der 0,5 mg zu 20 ml Meßlösung gegeben wurden.

10.2

Präparative Versuche

Versuch 1: Bromierung des Äthylazins 4

Zur Lösung von 1,3 g (3,4 m Mol) Äthylazin 4 in 50 ml Eisessig wurde die Lösung von 3,5 m Mol Brom in 10 ml Eisessig getropft. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer 500 W-UV-Lampe bestrahlt und für 3 Std. am Rückfluß erhitzt. Danach wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und der entstandene gelbgrüne Nieder-

schlag abfiltriert, mit W. gewaschen und getrocknet. Eine qualitative Analyse des Reaktionsproduktes auf Halogen war negativ.

Versuch 2: Versuch zur Darstellung von 2-Nitrosimino-3-äthyl-6-(1-bromäthyl)-2.3-dihydrobenzothiazol

0,376 g (1,6 m Mol) Nitrosiminoderivat 6 wurden in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Das Gemisch von 292 mg (1,64 m Mol) N-Bromsuccinimid und 3,6 mg Benzoylperoxid wurden hinzugefügt. Auf dem Wasserbad wurde 4 Std. am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Succinimid abfiltriert, aus der Tetrachlorkohlenstofflösung wurde ein braunes Öl isoliert, aus dem keine kristalline Verbindung erhalten wurde.

Versuch 3: Darstellung von N-Äthyl-N-(4-acetylphenyl)-thioharnstoff 8

Zu 2,36 g (14,5 m Mol) p-Äthylaminoacetophenon wurden 4 ml halbkonzentrierter Salzsäure und die Lösung von 1,11 g (14,5 m Mol) Ammonrhodanid in 4 ml W. gegeben. Bei Badtemp. von 105-115° wurde 6 Std. am Rückfluß erhitzt. Danach wurde i.V. eingeeengt und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Aus der benzol. Lösung wurde eine gelbe Substanz erhalten, die in Äthanol über Aktiv-Kohle gereinigt wurde. Ausbeute: 1,39 g (43,4% d.Th.).

F. 198-200°, farblose Kristalle (aus Äthanol)



Ber.	C	59,4	H	6,3	N	12,6
Gef.		59,53		6,6		12,43

Versuch 4: Versuch zur Darstellung von 2-Imino-3-äthyl-6-acetyl-2.3-dihydrobenzothiazol 9

Zu der eiskühlten Lösung von 2,27 g (10,2 m Mol) Thioharnstoff 8 in 500 ml Chloroform wurde die Lösung von 1,7 g (10,6 m Mol) Brom in 20 ml Chloroform getropft. Bei Badtemp. um 50° wurde 2 Std. gerührt, dann wurde das Chloroform i.V. abdestilliert. Der hellgelbe zähviskose Rückstand wurde mit schwefliger Säure aufgekocht, mit verdünnter Natronlauge und mit W. gewaschen. Die orange-farbene Substanz enthält Stickstoff und Schwefel, beginnt ab 180°

zu erweichen und reagiert in Eisessig mit Natriumnitrit nicht zum Nitrosimin.

Versuch 5: Versuch zur Acetylierung von 3-Äthyl-benzothiazolon-(2)-azin 1

Zu 20 ml 1.2-Dichloräthan wurden 232 mg (1,74 m Mol) Aluminiumchlorid gegeben, unter Rühren und Kühlen wurden 120 mg (1,5 m Mol) Acetylchlorid zugefügt. In kleinen Portionen wurde das Reaktionsgemisch mit 513 mg (1,45 m Mol) Azin 1 versetzt. Bei allmählich auf Zimmertemp. ansteigenden Temp. wurde 5,5 Std. weitergerührt. Über Nacht wurde bei Zimmertemp. stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige mit Dichloräthan ausgeschüttelt. Aus der gereinigten und getrockneten Dichloräthanlösung konnte nur das Azin 1 gewonnen werden.

Bei der Umsetzung des Azins 1 mit Acetylchlorid im Verhältnis 1 : 3 unter sonst ähnlichen Bedingungen konnte ebenfalls nur Azin 1 isoliert werden.

Versuch 6: Versuch zur Darstellung von N-Äthyl-N-[4-(1-hydroxyäthyl)-phenyl]-thioharnstoff 16

191 mg (5 m Mol) Natriumborhydrid wurden in 200 ml W. gelöst und mit einer Spatelspitze Natriumhydrogenkarbonat versetzt. Unter Rühren wurden 2,22 g (10 m Mol) Thioharnstoff 8 in kleinen Portionen zugegeben. Bei Badtemp. von 80° wurde 2 Std. gerührt. Anschließend wurden 191 mg (5 Mol) Natriumborhydrid zugefügt, und bei Badtemp. um 90° wurde das Reaktionsgemisch 6 Std. gerührt. Dann wurde im Kühlschrank aufbewahrt. Ausgefallene Kristalle wurden abgesaugt und nach der Trocknung aus Äthanol/W. umkristallisiert, F. 98-100°. Das IR-Spektrum des Reaktionsproduktes ist mit dem von p-Äthylaminoacetophenon (F. 100-101°) identisch.

Wurde bei sonst gleichen Bedingungen ein Verhältnis Thioharnstoff : Natriumborhydrid = 1:4 gewählt, so wurde als Hauptprodukt unveränderter Thioharnstoff 8 isoliert.

Versuch 7: Versuch zur Darstellung von p-(1-Hydroxyäthyl)-N-äthylanilin 17

Die Lösung von 24 g (0,147 Mol) p-Äthylaminoacetophenon in 150 ml Methanol wurde mit einer Spatelspitze Natriumhydrogenkarbonat und portionsweise mit 11,12 g (0,294 Mol) Natriumborhydrid versetzt, anschließend wurde 2 Std. am Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Methanol abgezogen, der zurückbleibende Brei wurde mit W. gerührt. Es bildeten sich 2 Phasen, die ölige, leichtere wurde in Äther aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung wurden nach üblicher Aufarbeitung 19,5 g (80% d.Th.) hellbraunes Öl gewonnen. Das Öl wurde i.V. destilliert, dabei trat unter Wasserabspaltung z.T. Verharzung ein. Hauptlauf: Hellbraunes Öl, Kp.₁₈ 132°



Ber. C	72,69	H	9,15	N	8,48
Gef.	82,09		10,04		8,62
Ber.	81,55		8,91		9,52

Vinylverbindung 19

Versuch 8: Versuch zur Darstellung von p-(1-Acetoxyäthyl)-äthylanilin 18

11 g des Hauptlaufs aus Vers.8 wurden in 30 ml Eisessig gelöst, nach Zugabe von 13,6 g (133 m Mol) Acetanhydrid wurde 2 Std. am Rückfluß erhitzt. Dann wurden Eisessig und überschüssiges Acetanhydrid i.V. abdestilliert. Aus dem braunen zähviskosen Öl konnte keine einheitliche Verbindung isoliert werden.

Versuch 9: Darstellung von 2-Brom-4-(1-bromäthyl)-pyridin 23

4,07 g (21,8 m Mol) 2-Brom-4-äthylpyridin 22, gelöst in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff, wurden mit dem Gemenge von 3,92 g (22 m Mol) N-Bromsuccinimid und 20 mg Dibenzoylperoxid versetzt. Bei Badtemp. um 85° wurde 1 Std. am Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennung von ausgefallenem Succinimid wurde aus der Chloroformlösung ein gelbbraunes Öl gewonnen. Ausbeute 5,706 g (98,4% d.Th.), $n_D^{20} = 1,597_2$. Das Öl erstarrte zu hellbraunen Kristallen, F.52°

Versuch 10: Darstellung von 1-Äthyl-2-brom-4-(1-bromäthyl)-pyridiniumtetrafluoroborat 24

2,7 g (10,2 m Mol) 2-Brom-4-(1-bromäthyl)pyridin 23 wurden in 8 ml 1.2-Dichloräthan gelöst und mit 2 g (10,5 m Mol) Triäthyl-oxoniumtetrafluoroborat¹⁶⁾ versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 0,5 Std. auf 50° erwärmt, dann wurde im Eisschrank aufbewahrt. Die ausgefallenen farblosen Blättchen wurden abgesaugt, mit 20 ml eiskalten Dichloräthan/Äther (10:1) gewaschen und getrocknet. Ausbeute 2,4 g (62% d.Th.).

F.105-107° (aus 1.2-Dichloräthan)



Ber.	C	28,35	H	3,18	N	3,68
Gef.		28,52		3,45		3,99

Versuch 11: Darstellung von 1-Äthyl-2-chlorpyridinium-tetrafluoroborat 25

Analog Versuch 10 wurden 12,2 g (0,107 Mol) 2-Chlorpyridin mit 20,4 g (0,107 Mol) Triäthyl-oxoniumtetrafluoroborat in 1.2-Dichloräthan umgesetzt. Ausbeute 19,7 g (80% d.Th.), farblose Blättchen.

F.82-83° (aus 1.2-Dichloräthan)



Ber.	N	6,1
Gef.		5,86

Versuch 12: Darstellung von 1-Äthylpyridon-(2)-benzoylhydrazon 26

43,26 g (0,189 Mol) Pyridiniumsalz 25 wurden zusammen mit 38,4 g (0,282 Mol) Benzoylhydrazin in 400 ml Äthanol gelöst und 6 Std. am Rückfluß erhitzt. Die gelbe Lösung wurde in die Lösung von 100 g KOH in 400 ml w. eingerührt, das Reaktionsgemisch wurde zu 1 l Gesamtvolumen mit w. verdünnt. Ein gelber Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Gelbe Kristalle, 25,9 g (57% d.Th.) Ausbeute.

F.174-176° (aus Äthanol)

$C_{14}H_{15}N_3O$ (241,3)

Ber.	C	69,6	H	6,26	N	17,42
Gef.		69,55		6,27		17,72

Versuch 13: Darstellung von 1-Äthylpyridon-(2)-hydrazon-
hydrochlorid und 1-Äthylpyridon-(2)-hydrazon 27

2,41 g (10 m Mol) Benzoylhydrazon 26 wurden mit 20 ml 20%iger Salzsäure 30 Min. am Rückfluß erhitzt, danach wurden 30 ml W. zugegeben, das Reaktionsgemisch wurde im Eisschrank gekühlt, 1,08 g (88% d.Th.) farblose Kristalle (Benzoesäure) wurden abgesaugt. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Das erhaltene Öl wurde ausgeäthert (um Reste von Benzoesäure zu entfernen), es erstarrte zu farblosen, hygroskopischen Kristallen. F.155°-160°

Die wässrige Hydrazonhydrochloridlösung wurde mit verd.Ammoniak alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde nach üblicher Aufarbeitung zu einer konzentrierten Lösung eingengt und anschließend weiter umgesetzt.

Versuch 14: Darstellung von 1-Äthylpyridon-(2)-azin⁹⁾ 2

In die wässrige Lösung von ca. 2 m Mol des Hydrochlorids von Hydrazon 27 (dargestellt nach Versuch 13 aus 515 mg (2mMol) Benzoylhydrazon 26) und 459 mg (2 m Mol) Pyridiniumsalz 25 wurde unter Rühren verdünnte Kalilauge getropft. Das Reaktionsgemisch nahm eine gelbe, dann eine rote Farbe an, im alkalischen Bereich fielen rote Kristalle aus. Ausbeute 324 mg (67% d.Th.).

F.166-169° (aus Äthanol/W.), Lit.⁹⁾ 163-166°

Molekularionenpeak bei 242 m/e

Versuch 15: Versuch zur Darstellung von 1-Athyl-2-[1-äthyl-1.2-dihydropyridyliden-(2)-hydrazono]-4 (1-bromäthyl)-1.2-dihydropyridin 28

a) Zur methanolischen Lösung von 90 mg (0,7 m Mol) Hydrazon 27 (nach Versuch 13) wurden 250 mg (0,7 m Mol) Pyridiniumsalz 24 gegeben, anschließend wurden 3 ml (21 Mol) Triäthylamin zuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde nach 2 Std. Rührens gekühlt. Es trat keine Kristallbildung ein. Nach Zugabe von W. schied sich wenig rotes zahviskoses Öl ab, aus dem keine kristalline Verbindung erhalten werden konnte.

b) Die wässrigen Lösungen äquimolarer Mengen des Hydrazonhydrochlorids 27 und des Pyridiumsalzes 24 wurden mit verdünnter Natron- oder Kalilauge oder mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht. Aus den Reaktionsgemischen konnte mit Chloroform nur ein zahviskoses rotes Öl extrahiert werden, das zu einer zahharten Masse erstarrt und aus dem eine kristalline Verbindung nicht isoliert werden konnte.

Versuch 16: Versuch zur Darstellung von 2-Amino-4-(2-hydroxyäthyl)pyridin 34

29,5 g (0,239 Mol) 4-(2-Hydroxyäthyl)pyridin wurden in die auf 120° erhitzte Suspension von 21,5 g (0,55 Mol) Natriumamid in 200 ml Xylol eingetropft. Dann wurde 4 Std. bei Badtemp. um 130° weitergerührt. Über Nacht wurde bei Zimmertemp. stehengelassen. Überschüssiges Natriumamid wurde mit W. zersetzt, dann wurde mit HCl angesäuert und die Xylolphase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung konnte nur das Ausgangsprodukt erhalten werden.

Versuch 17: Umsetzung von chlormethyliertem Polystyrol
mit 2-Chlorpyridin

20,5 g (ca. 0,13 Mol) chlormethyliertes technisches Polystyrol (Korngröße 0,2 bis 0,5 mm; Chlorgehalt ca. 22%; zu 6% mit Divinylbenzol vernetzt) wurde mit 34 g (0,3 Mol) 2-Chlorpyridin unter Stickstoff 8 Std. am Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und mit Methanol/Benzol und Methanol erschöpfend extrahiert, anschließend getrocknet. Der Aufschluß auf Stickstoff war negativ.

Versuch 18: Darstellung von 2.6-Bis-(äthylmercapto)benzo-
[1.2-d: 5.4-d'] bisthiazol 39 ($R = C_2H_5$)

Zur Lösung von 1,307 g (5,1 m Mol) Mercaptoverbindung 35 in 50 ml 10%iger NaOH wurden bei Badtemp. um 45° 2,2 g (14,3 m Mol) Diäthylsulfat unter Rühren zugetropft. Es wurde 0,5 Std. gerührt, dann wurde das Reaktionsgemisch 1 Std. auf 90° erhitzt. Über Nacht wurde im Eisschrank gekühlt. Der braune Niederschlag wurde abgesaugt, mit W. gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,082 g (68% d.Th.). Zur Reinigung wurde die benzolische Lösung über eine Al_2O_3 -Säule geschickt. Anschließend wurde aus Äthanol umkristallisiert.

F. 182-185° (mattgelbe Blättchen)

$C_{12}H_{12}N_2S_4$ (312,50)

Ber.	C	46,1	H	3,87	N	8,95	S	41,0
Gef.		46,24		3,84		8,95		40,79

Versuch 19: Darstellung von 2.6-Bis-(methylmercapto)-3.5-dimethylbenzo[1.2-d:5.4-d'] bisthiazoldiäthylperchlorat 42 ($R = CH_3$)

1,14 g (4 m Mol) Dimethylmercaptobenzobisthiazol 39 ($R = CH_3$) und 5,06 g (40,1 m Mol) Dimethylsulfat wurden 17 Std. bei 175° im Bombenrohr erhitzt. Die dunkelbraune filtrierte Lösung wurde mit 70%iger Perchlorsäure versetzt, die Kristallbildung wurde durch Abkühlen im Eisschrank verstärkt. Der beige Niederschlag wurde abfiltriert, mit 2 n $NaClO_4$ -Lösung und kaltem W. gewaschen und

getrocknet. Ausbeute 1,704 g (83% d.Th.)

F.283-286 (Zers., aus DMF/1.2-Dichloräthan)

$C_{12}H_{14}Cl_2N_2O_8S_4$ (513,44)

Ber.	C 28,06	H 2,75	N 5,46
Gef.	27,78	2,47	5,42

Versuch 20: Darstellung von 2.6-Bis-(äthylmercapto)-3.5-dimethylbenzo-[1.2-d:5.4-d'] bisthiazoldiiumdipchlorat 42 ($R=C_2H_5$)

1,002 g (3,26 m Mol) Dithioäther 39 ($R=C_2H_5$) und 6,65 g (52,8 m Mol) Dimethylsulfat wurden im Bombenrohr 20 Std. auf 160° erhitzt. Weitere Durchführung analog Vers.19. Rohausbeute 1,50 g (86% d.Th.), graue Kristalle.

F.282-284 (Zers., aus Äthanol/W.)

$C_{14}H_{18}Cl_2N_2O_8S_4$ (541,49)

Ber.	C 30,98	H 3,43	N 5,17
Gef.	30,93	3,58	5,35

Versuch 21: Darstellung von Poly[3.5-dimethyl-2.3.5.6.-tetrahydrobenzo [1.2-d:5.4-d'] bisthiazoldiyliden-(2.6)-hydrazindiyliden] 45

586 mg (1,08 m Mol) des Salzes 42 ($R=C_2H_5$) wurden in 70 ml warmem DMF gelöst. Unter Rühren wurden sehr langsam 1,08 m Mol wässriger Hydrazinlösung zugetropft: Mercaptanentwicklung, Trübung des Reaktionsgemisches. Anschließend wurden 2 ml (14 m Mol) Triäthylamin zugetropft. Nach 4 Std. Rührens bei Zimmertemp. wurde im Kühlschrank aufbewahrt. Der feine braunrote Niederschlag wurde abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 175,5 mg (65% d.Th.). Das Reaktionsprodukt wurde dann in 15 ml DMF suspendiert, mit 1 ml 80%igem Hydrazin versetzt und 24 Std. bei Zimmertemp. gerührt. Dann wurde abgesaugt und mit Äthanol extrahiert.

F. $>350^\circ$ (grüne Brocken)

$(C_{10}H_8N_4S_2)_n$; (248,34)

Ber.	C 48,36	H 3,25	N 22,56	S 25,83
Gef.	49,12	3,58	20,43	22,65

Für ein analog dargestelltes Produkt

48,04	3,92	20,32	--
-------	------	-------	----

Versuch 22: Darstellung von N.N'-Diäthyl-m-phenylendiamin

In einen 500 ml-3-Halskolben wurden 56,8 g (0,53 Mol) m-Phenylendiamin, 40 g Raney-Nickel und 400 ml Äthanol gegeben. Unter Rühren wurde das Reaktionsgemisch 6 Std. am Rückfluß erhitzt, dann wurde Raney-Nickel abfiltriert und das Äthanol aus dem Filtrat abgezogen. Ausbeute 74,8 g (86,6% d.Th.), rot-braunes Öl. Nach Destillation i.V. hellbrauner Hauptlauf.

Kp₁₃ 154°; Kp_{1,5} 122°; n_D²⁰ = 1,621₂

Versuch 23: Darstellung von N.N'-Diäthyl-N-N'-dithiocarbamoyl-m-phenylendiamin 47

Zu 6,1 g (37,1 m Mol) Diäthyl-m-phenylendiamin wurden 16 ml halbkonz. HCl und die Lösung von 6,85 (90 m Mol) Ammonrhodanid in 8 ml W. gegeben. Bei Badtemp. von 115-125° wurde 6 Std. am Rückfluß erhitzt, dann wurde i.V. zur Trockne eingengt. Der zähviskose rote Rückstand wurde mit W. digeriert, die ungelöste gelbe Substanz wurde aus DMF/Äthanol umkristallisiert. Dabei wurden neben gelben Kristallen (Hauptprodukt, F. 167-168°) 430 mg (4,1% d.Th.) farblose Nadeln (F. 178-179°) erhalten.

C₁₂H₁₈N₄S₂ (282,4)

	Ber.	C	H	N
Farblose Nadeln:	Gef.	51,00	6,41	19,83
		50,81	6,92	19,89
gelbe Nadeln:	Gef.	55,64	5,87	9,84

Versuch 24a: Versuch zur Darstellung von 3.5-Diäthyl-2.6-diimino-2.3.5.6-tetrahydrobenzo[1.2-d:5.4-d']-bisthiazol 48

430 mg (1,7 m Mol) Thioharnstoff 47 wurden in 75 ml Chloroform gelöst, die Lösung von 550 mg (1,7 m Mol) Brom in 10 ml Chloroform wurde unter Rühren und Kühlung zugetropft. Anschließend wurde 1 Std. bei Zimmertemp. weitergerührt. Chloroform wurde i.V. abdestilliert, die zurückbleibende gelbe Substanz wurde in schwefeliger Säure gelöst und 0,5 Std. auf dem sied. W.-Bad erhitzt. Nach

dem Abkühlen und Alkalischmachen wurde ausgeathert, aus der ätherischen Phase wurde eine hellgrüne glasartige Substanz A erhalten. Ausbeute 313 mg (66% d.Th.).

Versuch 24b: Versuch zur Darstellung von 3.5-Diäthyl-2.6-bis-(nitrosimino)-2.3.5.6-tetrahydrobenzo
[1.2-d:5,4-d'] bisthiazol 49

313 mg (1,12 m Mol) der Substanz A aus Vers.24a wurden in 25 ml Eisessig gelöst. In die gerührte und mit Eiswasser gekühlte Lösung wurde die wässrige Lösung von Natriumnitrit eingetropft. Nach 5 Min. fiel ein orangefarbener Niederschlag aus. Ausbeute 71 mg (18,8% d.Th.).

F.158-159° (Zers., aus DMF/Äthanol) -

$C_{12}H_{12}N_6O_2S_2$ (336,4)

Ber.	C	42,8	H	3,59	N	25,0
Gef.		51,89		4,87		24,95

Versuch 25: Versuche zur Quartarisierung von 6.6'
Dibrom-2.2'-bipyridin

a) 143 mg (0,454 m Mol) Dibrombipyridin und 1,172 g (7,6mMol) Diäthylsulfat wurden 4 Std. unter Stickstoff bei Badtemp. um 155° erhitzt. Aus dem flüssigen Reaktionsgemisch konnte nur das Dibrombipyridin isoliert werden.

b) Analoge Umsetzung von Dibrombipyridin mit Triäthylxoniumfluoroborat in 1.2-Dichloräthan lieferte beim Aufarbeiten nur die Ausgangsverbindung.

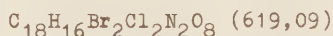
c) Dibrombipyridin und Methyljodid wurden in Benzol am Rückfluß bzw. ohne Benzol im Bombenrohr erhitzt, eine Quartarisierung fand nicht statt.

d) Durch Erhitzen von Dibrombipyridin mit Dimethylsulfat in DMF bei Temp.v. 130° oder ohne DMF im Bombenrohr bei 180° konnte eine Alkylierung nicht erreicht werden.

Versuch 26: Darstellung von α, α' -Bis-[2-brompyridinio-(1)]-p-xyldiperchlorat 53

15,8 g (0,1 Mol) 2-Brompyridin und 13,2 g (0,05 Mol) p-Xylylenbromid wurden 4 Std. unter Stickstoff auf 160° erhitzt, das feste Reaktionsprodukt wurde in 700 ml siedendem W. gelöst, die filtrierte Lösung wurde mit 5 ml 70%iger Perchlorsäure versetzt. Nach dem Abkühlen wurden 14,96 g farblose Kristalle abgesaugt, mit $2n\text{NaClO}_4$ -Lösung und kaltem W. gewaschen und getrocknet. Aus dem Filtrat wurden weitere 1,97 g gewonnen. Gesamtausbeute 16,93 g (55% d.Th.). Umkristallisation aus W., farblose Nadeln.

F. $> 350^{\circ}$

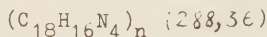


C	34,93	H	2,61	N	4,52
	35,21		2,57		4,57

Versuch 27: Darstellung von Poly[[1.2-dihydropyridyl-(1)-yliden-(2)]hydrazindiyliden[1.2-dihydropyridyl-(1)-yliden-(2)]-methylen-p-phenylenmethylen] 54

524 mg (0,846 Mol) Pyridiniumsalz 53 wurden in 50 ml 40° warmem DMF gelöst. In die Lösung wurde unter Rühren sehr langsam die Lösung von 0,846 m Mol Hydrazin in 2 ml W. zugetropft. Nach Zugabe von ca. zwei Dritteln der Hydrazinlösung begann das gelbe Reaktionsgemisch, sich zu trüben. Anschließend wurden 2 ml (14 m Mol) Triäthylamin zugegeben, dabei farbte sich das Reaktionsgemisch tiefrot. Nach Zugabe von 40 ml DMF wurde 1 Std. auf 130° erhitzt, dann wurde 24 Std. bei Badtemp. von 60° gerührt. Aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch wurde ein rotbrauner Niederschlag abfiltriert, der mit Äthanol extrahiert wurde. Ausbeute 141 mg (57,5% d.Th.), schwarzbraune Brocken.

F. $> 350^{\circ}$

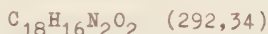


Ber.	C	74,95	H	5,69	N	19,43
Gef.		75,28		5,25		18,78
Für eine analog dargestellte Substanz	Gef.	72,87		5,36		19,31

Versuch 28: Darstellung von α,α' -Bis-[2-oxo-1.2-dihydropyridyl-(1)]-p-xylol 55

184 mg (0,3 mmol) Pyridiniumsalz 53 wurden in 50 ml heißem W. gelöst, mit 1 ml konz. NaOH versetzt und 1 Std. am Rückfluß erhitzt. Die beim Abkühlen ausgefallenen farblosen Kristalle wurden abgesaugt, mit W. gewaschen und getrocknet. Ausbeute 21 mg (24% d.Th.), farblose Nadeln.

F. 247 - 249° (aus Äthanol)



Ber.	C	73,96	H	5,52	N	9,58
Gef.		74,32		5,43		9,53

Versuch 29: Darstellung von α,α' -Bis-[2-benzoylhydrazono)-1.2-dihydropyridyl-(1)]-p-xylol 56

329 mg (0,53 mmol) Pyridiniumsalz 53 und 198 mg (1,45 mmol) Benzoylhydrazin wurden in 100 ml DMF/Äthanol (1:1) gelöst und 6 Std. am Rückfluß erhitzt. Die gelbe Lösung wurde zu einem viskosen goldgelben Öl eingedunstet, das in 40 ml Äthanol bei 60° gelöst wurde. Diese Lösung wurde in Kalilauge eingetropft, dabei fiel ein eigelber Niederschlag aus. Nach 20 min. Rühren wurde abgesaugt, mit W. gewaschen und getrocknet. Ausbeute 242 mg (86% d.Th.).

F. 273 - 274° (aus Äthanol)



Ber.	C	72,71	H	5,34	N	15,90
Gef.		71,31		5,25		15,50

Versuch 30: Darstellung von 1.3-Bis-[2-brompyridinio-(1)]propandipерchlorat 57 (x=Br)

10,1 g (50 mmol) 1.3-Dibrompropan und 16,5 g (104,5 mmol) 2-Brompyridin wurden im Bombenrohr 8 Std. auf 130° erhitzt. Die graue Kristallmasse wurde mit 60 ml warmem W. versetzt. Die wässrige Phase wurde von der gelben organischen abgetrennt und mit 5 ml 70%iger Perchlorsäure versetzt. Nach dem Abkühlen im Eisschrank wurden farb-

lose Kristalle abgesaugt, mit 2 n NaClO_4 -Lösung und kaltem W. gewaschen. Ausbeute 10,27g (37% d.Th.), farblose lange Nadeln.

F. 275 - 278° (aus W./ NaClO_4 -Lsg.)

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8$ (557,02)

Ber.	C	28,03	H	2,53	N	5,03
Gef.		28,24		2,35		5,10

Versuch 31: Darstellung von 1.3-Bis-[2-chlorpyridinio-(1)]propandiperchlorat 57 (x=Cl)

Ansatz: 14,6 g (72,3 m Mol) 1.3-Dibrompropan

16,5 g (145 m Mol) 2-Chlorpyridin

Analoge Durchführung wie in Versuch 30.

Ausbeute 5,23 g (15,5% d.Th.), farblose Nadeln.

F. 284 - 285° (aus W.)

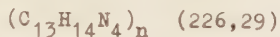
$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_8$ (468,1)

Ber.	C	33,36	H	3,02	N	5,99
Gef.		33,48		2,95		5,83

Versuch 32: Versuch zur Darstellung von Poly[[1.2-dihydropyridyl-(1)-yliden-(2)]hydrazindiyliden[1.2-dihydropyridyl-(1)-yliden-(2)]trimethylen] 58

In die Lösung von 254,4 mg (0,544 m Mol) Pyridiniumsalz 57 (x=Br) in 15 ml DMF wurde unter Rühren 1 ml (0,544 m Mol) wässriger Hydrazinlösung langsam eingetropft. Nach Zugabe von 1 ml (7 m Mol) Triäthylamin färbte sich das Reaktionsgemisch rotbraun. Bei Badtemp. um 80° wurde 15 Std. gerührt. Dann wurde im Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt. Der rotbraune Rückstand wurde mit Äthanol aufgekocht, der ungelöste Anteil wurde getrocknet. Ausbeute 98,6 mg (80% d.Th.), dunkelbraune glasartige Substanz. Dieses Reaktionsprodukt wurde in 25 ml DMF gelöst, mit 0,5 ml 80%igem Hydrazin versetzt und 5 Std. bei Zimmertemp. gerührt. DMF wurde im Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand wurde dreimal mit Äthanol versetzt, das wieder abdestilliert wurde. Der Rückstand wurde mit 10 ml Äthanol

auf 65° erwärmt, der ungelöste Anteil wurde abgesaugt und getrocknet, er besteht aus einer dunkelbraunen, glasartigen Substanz, die ab 140° erweicht und noch Perchlorat enthält.

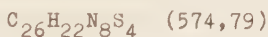


Ber.	C	69,00	H	6,24	N	24,76	
Gef.		48,35		5,15		18,60	Cl 8,07

Versuch 33: Darstellung von 3.5-Dimethyl-2.6-bis-[3-methyl-2.3-dihydrobenzothiazolylden-(2)-hydrazono]-2.3.5.6-tetrahydrobenzo[1.2-d:5.4-d'] bisthiazol 60

Zu der Lösung von 270 mg (1,5 m Mol) Hydrazon 59 in 12 ml DMF wurde unter Rühren die Lösung von 275 mg (0,535 m Mol) Salz 42 (R=CH₃) in 12 ml DMF zugetropft: Mercaptanentwicklung, Niederschlagsbildung. Nach Zugabe von 1 ml (7 m Mol) Triäthylamin wurde 15 Std. bei Zimmertemp. weitergerührt. Die hellgelben Kristalle wurden abgesaugt, mit Athanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 162 mg, aus dem Filtrat weitere 106 mg. Gesamtausbeute 268 mg (87% d.Th.), hellgelbe Blättchen.

F. > 350° (aus Toluol/n-Hexan)



Ber.	C	54,33	H	3,86	N	19,50
Gef.		54,19		3,81		19,27

Versuch 34: Darstellung von α,α'-Bis-[2-[1-äthyl-1.2-dihydropyridyliden-(2)-hydrazono]-1.2-dihydropyridyl-(1)]-p-xylo 61

206 mg (0,33 m Mol) Pyridiniumsalz 53 wurden fein gemörsert und in 40 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) suspendiert. Unter Rühren wurden gleichzeitig 1 m Mol der salzsauren Lösung des Hydrazons 27 und 3 ml Triäthylamin zugetropft. Danach wurde 24 Std. bei Zimmertemp. weitergerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch (rote Lösung und rote Kristalle) in 150 ml W. eingerührt. Nach drei-

stündigem Stehenlassen im Kühlschrank wurden die roten Kristalle abgesaugt, mit W. gewaschen und getrocknet. Ausbeute 76 mg (43% d.Th.), rote Spieße.

F. 268 - 272° (aus Toluol/n-Hexan)

Molpeak bei 530 m/e

$C_{32}H_{34}N_8$ (530,69)

Ber.	C	72,42	H	6,46	N	21,12
Gef.		72,46		6,25		20,80

Die Umsetzung des Pyridiniumsalzes 53 mit dem festen Hydrochlorid des Hydrazons 27 in HMPT in Gegenwart von Triäthylamin liefert in 96%iger Ausbeute ein Rohprodukt, aus dem nach dreimaligem Umkristallisieren aus Toluol/n-Hexan in 14%iger Ausbeute das reine Bisazin 61 erhalten wird.

Versuch 35: Versuche zur Darstellung von 1.3-Bis-[2-[1-äthyl-1.2-dihydropyridyliden-(2)-hydrazono]-1.2-dihydropyridyl-(1)]-propan 62

186 mg (0,33 m Mol) Pyridiniumsalz 57 (x=Br) wurden in 30 ml HMPT suspendiert, die wässrige salzsaure Lösung von 1 m Mol des Hydrazons 27 und 3 ml (21 m Mol) Triäthylamin wurden gleichzeitig zugetropft: Gelbfärbung, allmählicher Umschlag zu Rot. Das Salz 57 löste sich völlig, das tiefrote Reaktionsgemisch wurde 6 Std. bei Zimmertemp. gerührt. Dann wurde das alkalische Reaktionsgemisch in 250 ml W. eingerührt, die erwartete Ausfällung konnte auch durch Kühlen im Eisschrank nicht erreicht werden. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich beim Aufarbeiten nur wenig dunkelbraune Substanz isolieren, die Perchlorat enthält.

In vielen Ansätzen wurden als Lösungsmittel DMF, W., Pyridin sowie Methanol und als Basen verd. Ammoniak, verd. Natronlauge und Natriummethanolat eingesetzt. Im Falle von Methanol und Natriummethanolat wurde wasserfrei gearbeitet und das Hydrazon 27 als Hydrazonhydro-sulfat zugegeben. Alle Darstellungsversuche blieben auch dann erfolglos, wenn in Salz 57 Brom durch Chlor ersetzt war.

Versuch 36: Darstellung von 2-[1-Äthyl-1,2-dihydropyridyliden-(2)-hydrazono]-3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol 63

Zu der Lösung von 230 mg (1 m Mol) Pyridiniumsalz 25 in 10 ml HMPT wurde unter Rühren die Lösung von 200 mg (1,11 m Mol) Hydrazon 59 in 9 ml HMPT zugetropft. Dann wurde 1 ml Triäthylamin zugegeben. Nach 20std. Rühren wurde die rote Lösung in 200 ml W. eingerührt. Es fielen rote Kristalle aus, die nach dem Abkühlen im Eisschrank abgesaugt und mit W. gewaschen wurden. Ausbeute 247 mg (87% d.Th.), rote grobe Nadeln.

F. 125 - 126° (aus Äthanol)

Molpeak bei 284 m/e

$C_{15}H_{16}N_4S$ (284,4)

Ber.	C	63,35	H	5,67	N	19,70
Gef.		63,37		5,35		19,77

Versuch 37: Darstellung von α,α' -Bis-[2-[3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazolylden-(2)-hydrazono]-1,2-dihydropyridyl-(1)]-p-xylol 64

Die Lösung von 619 mg (1 m Mol) Pyridiniumsalz 53 in 30 ml DMF wurde unter Rühren mit der Lösung von 400 mg (2,23 m Mol) Hydrazon 59 in 34 ml Äthanol versetzt: Ausfällung eines orangefarbenen Niederschlags. Dann wurden 2 ml (14 m Mol) Triäthylamin zugetropft, anschließend wurde 4 Std. gerührt. Nach dem Abkühlen im Eisschrank wurde der orangefarbene Niederschlag abfiltriert, mit W. gewaschen und getrocknet: 390 mg. Aus dem Filtrat wurden weitere 116 mg erhalten. Gesamtausbeute 506 mg (82% d.Th.), orangefarbene Härchen.

F. 279 - 282° (aus Toluol/n-Hexan);

Molpeak bei 614 m/e

$C_{34}H_{30}N_8S_2$ (614,81)

Ber.	C	66,42	H	4,92	N	18,23
Gef.		66,24		4,67		18,11

Versuch 38: Darstellung von 2-(Ethylidenhydrazono)-3-methyl-
-2.3-dihydrobenzothiazol 66

200 mg (1,12 m Mol) Hydrazon 59 und 1 g (22,7 m Mol) Acetaldehyd wurden in 20 ml Äthanol gelöst und 6 Std. bei Zimmertemp. gerührt. Dann wurde im Rotationsverdampfer auf 10 ml Lösung eingengt. Nach Zugabe von 20 ml W. fiel ein farbloser Niederschlag aus, der abgesaugt, mit w. gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 200 mg (87% d.Th.), farblose Nadeln.

F. 86 - 87° (aus Äthanol)

Molpeak bei 205 m/e

$C_{10}H_{11}N_2S$ (205,29)

Ber.	C	58,50	H	5,40	N	20,48
Gef.		58,46		5,32		20,63

Versuch 39: Darstellung von 1.3-Bis-[2-[3-methyl-2.3-dihydrobenzothiazolylyden-(2)-hydrazono]-1.2-dihydropyridyl-(1)]-propan 65

Zu der Suspension von 1,48 g (3,2 m Mol) Salz 57 (x=Cl) in 20 ml HMPT wurde unter Rühren die Lösung von 1,35 g (7,5 m Mol) Hydrazon 59 in 40 ml HMPT eingetropft, dabei färbte sich das Reaktionsgemisch orangerot. Nach Zugabe von 3 ml (21 m Mol) Triäthylamin wurde die Lösung tiefrot. 15 Std. wurde bei Zimmertemp. gerührt, dann wurde in 200 ml W. eingerührt, dabei fiel ein orangefarbener Niederschlag aus. Ausbeute 1,40 g (80% d.Th.), orangefarbene Nadeln.

F. 220 - 222° (aus Xylol/n-Hexan)

Molpeak bei 552 m/e

$C_{29}H_{28}N_8S_2$ (552,74)

Ber.	C	63,02	H	5,11	N	20,27
Gef.		63,04		5,05		20,07

Versuch 40: Darstellung von Poly[3.5-dimethyl-2.3.5.6-tetrahydrobenzo[1.2-d:5.4-a'] bisthiazoliumyl-(3)-diyliden-(2.6)-hydrazindiylidenperchlorat] 67

77,5 mg (0,312 m Mol) Polyazin 45 wurden in 25 ml Eisessig suspendiert, dazu wurde die Lösung von 0,312 m Val Blei(IV)-acetat in 6 ml Eisessig getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 18 Std. gerührt, dann wurde die Lösung von 140 mg (1 m Mol) NaClO_4 in 10 ml Eisessig zugegeben, nach halbstünd. Rühren wurde 2 Std. bei Zimmertemp. stehengelassen. Der grüne Niederschlag wurde abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Ausbeute 92 mg (85% d.Th.), dunkelgrüne Brocken.

F.>330°

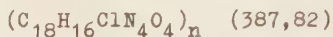


Ber.	C	34,53	H	2,32	N	16,11	Cl	10,19
Gef.		38,76		2,55		14,45		6,17

Versuch 41: Darstellung von Poly[[1.2-dihydropyridiniumyl-(1)-yliden-(2)] hydrazindiyliden[1.2-dihydropyridyl-(1)-yliden-(2)]-methylen-p-phenylenmethylenperchlorat] 68

74 mg (0,256 m Mol) Polyazin 54 wurden in 10 ml DMF suspendiert, dazu wurde die Lösung von 0,256 m Val Blei(IV)-acetat in 5 ml Eisessig getropft: Violettfärbung. Nach fünfstünd. Rühren bei Zimmertemp. wurden 170 mg (1,2 m Mol) NaClO_4 zugegeben. Der beim Kühlen entstandene violette Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit Eisessig und W. gewaschen und getrocknet. Ausbeute 46 mg (46% d.Th.), glasartige dunkelviolette Brocken.

F.>230° (Erweichen)



Ber.	C	55,75	H	4,16	N	14,45
Gef.		54,73		4,43		14,22

Versuch 42: Versuch zur Darstellung von 3.5-Dimethyl-2.6-bis-
-[3-methyl-2.3-dihydrobenzothiazoliumyl-(3)-
-yliden-(2)-hydrazono]-2.3.5.6-tetrahydrobenzo-
[1.2-d: 5.4-d']bisthiazoldiperchlorat 69

21,9 mg (0,0381 m Mol) Bisazin 60 wurden in 35 ml DMF suspen-
diert. Unter Rühren wurde die Lösung von 0,0765 m Val Blei(IV)-
acetat in 2 ml Eisessig zugetropft. Es bildete sich eine grüne Lö-
sung, die nach 30 min. Rühren filtriert und mit der Lösung von 134 mg
(0,95 m Mol) NaClO_4 in 1 ml DMF versetzt wurde. Der grüne Nieder-
schlag wurde nach dem Kühlen abzentrifugiert, mit Eisessig gewaschen
und getrocknet. Ausbeute 19 mg (65% d.Th.), grüne Brocken.

F. 275 - 285° (Erweichen)



Ber.	C	40,35	H	2,87	N	14,48
Gef.		45,85		3,05		17,41

Versuch 43: Darstellung von α,α' -Bis-[2-[1-äthyl-1.2-di-
hydropyridiniumyl-(1)-yliden-(2)-hydrazono]-1.2-
-dihydropyridyl-(1)]-p-xyldiperchlorat 70

In die Suspension von 57,3 mg (0,108 m Mol) Bisazin 61 in
10 ml DMF wurde unter Rühren die Lösung von 0,216 m Val Blei(IV)-
acetat in 5 ml Eisessig zugetropft: Violettfärbung. Nach zweistünd.
Rühren wurde zur filtrierten Lösung die wässrige Lösung von 204 mg
(1,45 m Mol) NaClO_4 gegeben. Die nach dem Kühlen ausgefallenen schwarz-
violetten Kristalle wurden mit eiskaltem W. gewaschen und getrocknet.
Nachfällung aus der Mutterlauge. Ausbeute 62,3 mg (79% d.Th.),
schwarzviolette Kristalle.

F. 275 - 279° (aus DMF/W.)



Ber.	C	52,68	H	4,70	N	15,36
Gef.		52,63		4,75		15,42

Versuch 44: Darstellung von α,α' -Bis-[2-[3-methyl-2.3-dihydrobenzothiazolylden-(2)-hydrazono]-1.2-dihydropyridiniumyl-(1)]-p-xylool-diperchlorat 71

Ansatz: 156,4 mg (0,254 m Mol) Bisazin 64
0,559 m Val Blei(IV)-acetat

Durchführung analog Versuch 47

Ausbeute 178 mg (86% d.Th.), blauschwarze Brocken.

F. 256 - 261° (aus DMF/W.)



Ber.	C	50,19	H	3,72
------	---	-------	---	------

Gef.		50,00		3,89
------	--	-------	--	------

Versuch 45: Darstellung von 1.3'-Bis-[2-[3-methyl-2.3-dihydrobenzothiazolylden-(2)-hydrazono]-1.2-dihydropyridiniumyl-(1)]-propandiperchlorat 72

Ansatz: 43mg (0,078 m Mol) Bisazin 65
63mg (0,157 m Mol) Cer(IV)-sulfat

Durchführung analog Versuch 46

Ausbeute 48,4 mg (82% d.Th.), blauschwarze Brocken.

F. 190 - 195°



Ber.	C	46,34	H	3,76	N	14,91
------	---	-------	---	------	---	-------

Gef.		46,08		3,91		14,52
------	--	-------	--	------	--	-------

Versuch 46: Darstellung von 2-[3-methyl-2.3-dihydrobenzothiazoliumyl-(3)-yliden-(2)-hydrazono]-3-methyl-2.3-dihydrobenzothiazolperchlorat 73

Zur Lösung von 50 mg (0,153 m Mol) Azin 46 in 30 ml DMF wurde unter Rühren die Lösung von 65 mg (0,161 m Mol) Cer(IV)-sulfat in 20 ml 0,1 n H₂SO₄ getropft: Blaufärbung. Die filtrierte Lösung wurde mit der wässrigen Lösung von 43 mg (0,3 m Mol) NaClO₄ versetzt. Der blaue Niederschlag wurde nach dem Kühlen abgesaugt, mit 2 n NaClO₄-

Lösung und kaltem W. gewaschen und getrocknet. Ausbeute 50 mg (76% d.Th.), blaue Nadeln.

F. 208 - 212° (W.)



Ber. C 45,12 H 3,31 N 13,16

Gef. 45,18 3,36 13,22

Versuch 47: Darstellung von 2-[1-äthyl-2.3-dihydropyridinium-yl-(1)-yliden-(2)-hydrazono]-3-methyl-2.3-dihydrobenzothiazolperchlorat 75

Zu der Lösung von 196 mg (0,688 m Mol) Azin 63 in 5 ml DMF wurde unter Rühren die Lösung von 0,688 m Val Blei(IV)-acetat in 20 ml Eisessig getropft. Zur tiefblauen, filtrierten Lösung wurde eine konzentrierte wässrige Lösung von 193 mg (1,4 m Mol) NaClO_4 gegeben. Die Ausfällung eines dunkelblauen Niederschlages wurde durch Kühlen verstärkt. Ausbeute 190 mg (72% d.Th.), dunkelblaue Stäbchen.

F. 192 - 194° (W.)



Ber. C 46,94 H 4,20 N 14,60

Gef. 47,30 4,30 14,70

Versuch 48: Versuch zur Darstellung von α -[2-[3-methyl-2.3-dihydrobenzothiazolylyliden-(2)-hydrazono]-1.2-dihydropyridyl-(1)]- α' -[2-[3-methyl-2.3-dihydrobenzothiazolylyliden-(2)-hydrazono]-1.2-dihydropyridinium-yl-(1)]-p-xylolperchlorat 76

40 mg (0,065 m Mol) Bisazin 64 wurden in 15 ml DMF suspendiert, dazu wurde die Lösung von 0,065 m Val Blei(IV)-acetat in Eisessig getropft. Nach Zugabe von 9 mg NaClO_4 zur filtrierten Lösung wurde über Nacht im Eisschrank gekühlt. 18,7 mg dunkelblaue Nadeln A (F. 188-193°) wurden abgesaugt, aus der Mutterlauge wurden 22,4 mg blaugrüne Kristalle B (F. 250-260°) erhalten. Substanz A wurde aus DMF/W. umkristallisiert.

F. 213 - 218°, schwarzblaue Brocken



Ber.	C	57,17	H	4,23	N	15,69
Gef.		54,58		3,79		15,34

Versuch 49: Darstellung von Poly[3.5-dimethylbenzo[1.2-d:5.4-d']-bisthiazoldiium-(3.5)-diyl-(2.6)-azodiyl-diperchlorat] 77

34,8 mg (0,14 m Mol) Polyazin 45 wurden in 1 ml 70%iger HClO_4 gelöst. Die tiefblaue Lösung wurde unter Rühren mit 0,28 m Val Blei(IV)-acetat, gelöst in 8 ml Eisessig, versetzt. Der blaue Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Ausbeute 29 mg (65% d.Th.), tiefblaue Brocken.

F. > 300°

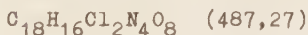


Ber.	C	26,86	H	1,80	N	12,53	Cl	15,86
Gef.		33,37		2,49		12,36		15,02

Versuch 50: Darstellung von Poly[[pyridinio-(1)-yl-(2)]azodiyl-[pyridinio-(1)-yl-(2)]-methylen-p-phenylenmethylen-diperchlorat] 78

21 mg (0,072 m Mol) Polyazin 54 wurden in 25 ml Eisessig gelöst, dazu wurde die Lösung von 0,145 m Val Blei(IV)-acetat in 15 ml Eisessig getropft: Violettfärbung. Es wurde 1 Std. gerührt, dann wurde das Reaktionsgemisch mit der Lösung von 33,6 mg (0,24 m Mol) NaClO_4 in Eisessig versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde nach dem Kühlen abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Ausbeute 25 mg (70% d.Th.), violette Brocken.

F. > 245° (Erweichen)

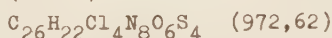


Ber.	C	44,37	H	3,31	N	11,50
Gef.		47,53		3,68		11,88

Versuch 51: Darstellung von 3.5-Dimethyl-2.6-bis-[3-methyl-benzothiazolium-(3)-yl-(2)-azo]benzo[1.2-d:5.4-d']-bisthiazoldium-(3,5)-tetraaperchlorat 79

24,5 mg (0,043 m Mol) Bisazin 60 wurden mit 1 ml 70%iger HClO_4 versetzt; es entstand eine violette Lösung, zu der 0,3m Val Blei(IV)-acetat, gelöst in 10 ml Eisessig, gegeben wurden. Der bald ausfallende violette Niederschlag wurde nach halbstünd. Rühren abzentrifugiert, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Ausbeute 28 mg (85% d.Th.), schwarzblaue Brocken.

F. 235 - 245° (Zers.)

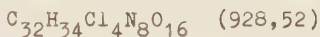


Ber.	C	32,10	H	2,28	N	11,52
Gef.		31,11		2,83		10,97

Versuch 52: Darstellung von α α' -Bis-[2-[1-äthylpyridinium-(1)-yl-(2)-azo]pyridinio-(1)]-p-xyloltetraaperchlorat 80

In die Lösung von 42,6 mg (0,08 m Mol) Bisazin 61 in 3 ml Eisessig wurde unter Rühren die Lösung von 212 mg (0,522 m Val) Cer(IV)-sulfat in 25 ml 0,1 n H_2SO_4 und 1,5 ml 70%iger HClO_4 eingetropft. Es erfolgte die Ausfällung eines hellroten und danach eines farblosen Niederschlags. Nach dem Kühlen wurde der Niederschlag abfiltriert und getrocknet, dann mit 30 ml Ameisensäure versetzt. Ein Teil (Cersalze) blieb ungelöst, die hellrote Lösung wurde auf ein Volumen von 3 ml eingeeengt und mit 10 ml Methanol (dazu 1 Tropfen HClO_4) verdünnt. Nach dem Kühlen wurden rote Kristalle abgesaugt. Ausbeute 46,8 mg (63% d.Th.), rote Spieße.

F. 294 - 297° (Zers.)



Ber.	C	41,39	H	3,69
Gef.		40,93		4,13

Versuch 53: Darstellung von α, α' -Bis-[2-[3-methylbenzothiazolium-(3)-yl-(2)-azo]-pyridinio-(1)]-p-xylole-tetraperchlorat 81

Ansatz: 33 mg (0,0535 m Mol) Bisazin 64
166 mg (0,41 m Mol) Cer(IV)-sulfat

Durchführung analog Versuch 52

Ausbeute 42 mg (77% d.Th.), dunkelrote Vielecke.

F. 268 - 276° (Zers., aus Ameisensäure)

$C_{34}H_{30}Cl_4N_8O_{16}S_2$ (1012,64)

Ber.	C	40,33	H	2,99	N	11,07
Gef.		40,35		3,17		11,30

Versuch 54: Darstellung von 1.3-Bis-[2-[3-methylbenzothiazolium-(3)-yl-(2)-azo]-pyridinio-(1)]-propan-tetraperchlorat 82

Ansatz: 54,8 mg (0,099 m Mol) Bisazin 65
176 mg (0,436 m Mol) Cer(IV)-sulfat

Ausbeute 85,9 mg (91% d.Th.), rote Nadeln.

F. 262 - 264° (Zers., aus Ameisensäure/Essigester)

$C_{29}H_{28}Cl_4N_8O_{16}S_2$ (950,57)

Ber.	C	36,64	H	2,97	N	11,79
Gef.		36,30		3,42		11,66

Versuch 55: Darstellung von 2-[3-Methylbenzothiazolium-(3)-yl-(2)-azo]-3-methylbenzothiazolium-(3)-diper-chlorat 83

25 mg (0,076 m Mol) Azin 46 wurden in ein Gemisch von 0,5 ml (ca. 7 m Mol) 65%iger HNO_3 und 2,5 ml Eisessig gegeben: Es bildete sich eine violette Lösung, die filtriert und in das Gemisch von 4 Tropfen 70%iger $HClO_4$ und 15 ml Eisessig eingetropft wurde. Nach dem Kühlen wurden violette Kristalle abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Ausbeute 39 mg (97% d.Th.), tiefviolette, metallisch glänzende Blättchen.

F. 226 - 235° (Zers., aus Ameisensäure/Eisessig/1 Tr.HClO₄)

C₁₆H₁₄Cl₂N₄O₈S₂ (525,24)

Ber.	C	36,58	H	2,69	N	10,66
Gef.		36,62		2,75		10,72

Versuch 56: Darstellung von 2-[1-Äthylpyridinium-(1)-yl-
-(2)-azo]-3-methylbenzothiazolium-(3)-
-diperchlorat 85

Ansatz: 50 mg (0,176 m Mol) Azin 63

0,3 ml (ca. 4,2 m Mol) 65%iger HNO₃

Durchführung analog Versuch 55

Ausbeute 69 mg (81% d.Th.), rotbraune Kristalle.

F. 254 - 259° (Zers., aus Ameisensäure/Eisessig/1 Tr.HClO₄)

C₁₅H₁₀Cl₂N₄O₈S (483,31)

Ber.	C	37,28	H	3,34	N	11,59
Gef.		37,42		3,33		11,63

Literaturverzeichnis

- 1) J.H. UPDEGRAFF und G.H. CASSIDY,
J. Amer. chem. Soc. 71, 407 (1949)
- 2) G. MANECKE,
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57,
189 (1953)
- 3) G. MANECKE,
Angew. Makromol. Chem. 4/5, 26 (1968)
- 4) a) G. MANECKE und G. BOURWIEG,
Chem. Ber. 92, 2958 (1959);
b) ibid 95, 1414 (1962); c) ibid 96, 2014 (1963)
- 5) G. MANECKE und G. BOURWIEG,
Makromol. Chem. 99, 175 (1966)
- 6) G. MANECKE und W. STORCK,
Chem. Ber. 94, 300 (1961)
- 7) G. MANECKE und W. STORCK,
Angew. Chem. 74, 903 (1962)
- 8) G. MANECKE und G. RAMLOW,
Chem. Ber. 101, 1987 (1968)
- 9) S. HÜNIG, H. BALLI, H. CONRAD und A. SCHOTT,
Liebigs Ann. Chem. 676, 36 (1964)
- 10) J. KAUTZ,
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1966
- 11) W.D. KUMLER,
J. Amer. Chem. Soc. 68, 1191 (1946)
- 12) In Anlehnung an S.W. CHAIKIN und W.G. BROWN,
J. Amer. Chem. Soc. 71, 122 (1949)
- 13) Z. FÖLDI,
Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 19, 205 (1959)
- 14) K.B. WIBERG,
J. Amer. Chem. Soc. 79, 3160 (1957)
- 15) Allgem. Arbeitsvorschrift von L. HORNER und E.H. WINKELMANN,
Angew. Chem. 71, 365 (1959)
- 16) H. MEERWEIN, G. HINZ, P. HOFMANN, E. KRONING und E. PFEIL,
J. prakt. Chem. [2] 147, 257 (1937);
H. MEERWEIN, E. BATTENBERG, H. GOLD, E. PFEIL und G. WILLFANG,
ebenda [2] 154, 33 (1940)
- 17) H. BALLI und F. KERSTING,
Liebigs Ann. Chem. 647, 7 (1961)

- 18) S. HÜNIG und G. KÜBRICH,
Liebigs Ann. Chem. 617, 192 (1958)
- 19) a) V.A. KABANOV et al.,
J. Polymer Sci. 16, 1079 (1967)
b) V.A. KABANOV,
Pure Appl. Chem. 15, 391 (1967)
c) V.A. KABANOV, V.A. PETROVSKAJA und A.N. GOSDETSKY,
International Symposium on Macromolecular Chemistry,
Budapest 1969, Preprints Vol II, 381 (1969)
- 20) I. MIELKE und H. RINGSDORF,
Angew. Chem. 83, 367 (1971)
- 21) F.E. CISLAK,
US. Patent 2807619; C.A. 53, P 102561 (1959)
- 22) T. ZINCKE,
Liebigs Ann. Chem. 370, 302 (Anmerkung 7), (1909)
- 23) G. GRANDOLINI,
Gazz. Chim. ital. 90, 1221 (1960)
- 24) U. CHIODONI und B. MARIANI,
Ann. Chim. (Rom) 53, 741 (1963)
- 25) P. LOCHON und P. MEHEUX,
Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 4387
- 26) H. QUAST und E. SCHMITT,
Chem. Ber. 101, 4012 (1968)
- 27) R. RIEMSCHEIDER,
Mh. Chem. 89, 684 (1958)
- 28) R. G. RICE und E.J. KOHN,
J. Amer. Chem. Soc. 77, 4052 (1955)
- 29) C. AINSWORTH,
J. Amer. Chem. Soc. 78, 1635 (1956)
- 30) R. PAUL und G. HILLY,
Bl. 5 3, 2330 (1936)
- 31) J.S. BUCK und E.J. de BEER,
US. Patent 2254136; C.A. 35, 8212⁸ (1941)
- 32) F.H. BURSTALL,
J. chem. Soc. (London) 1938, 1668
- 33) E. BESTHORN,
Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1524 (1910)
- 34) a) G. MANECKE und H.-J. FÖRSTER,
Makromolekulare Chem. 52, 147 (1962)
b) G. MANECKE und H.J. PANOCH,
ibid. 96, 1 (1966)
c) G. MANECKE und H.-J. BEYER,
ibid. 105, 59 (1967)
d) G. MANECKE und R. MÖLLEKEN,
ibid. 105, 73 (1967)
e) G. MANECKE und D. ZEPFNER,
ibid. 108, 198 (1967)

- 35) a) S.E. HUNT und A.S. LINDSEY,
Chem. and Ind. 1961, 1272
- b) M.E. PEOVER und A.S. LINDSEY,
ibid. 1961, 1273
- c) S.E. HUNT und A.S. LINDSEY,
J. chem. Soc. (London) 1962, 4550
- d) A.S. LINDSEY, M.E. PEOVER und N.S. SAVILL,
J. chem. Soc. (London) 1962, 4558
- e) A.S. LINDSEY,
J. appl. Chem. 1965, 161
- 36) R.E. MOSER und H.G. CASSIDY,
J. org. Chemistry 30, 2602 (1965)
- 37) G.R. FREEMAN,
Can. J. Chem. 44 (2), 245 (1966)
- 38) D. BRAUN,
J. Polymer Sci., Part C 24, 7 (1968)
- 39) a) M. KINOSHITA und R.C. SCHULZ,
Makromolekulare Chem. 111, 137 (1968)
- b) J.L. ACOSTA und R.C. SCHULZ,
ibid. 145, 323 (1971)
- 40) a) D. BRAUN und G. ARCACHE,
Makromolekulare Chem. 112, 97 (1968)
- b) D. BRAUN und R.J. FAUST,
ibid. 121, 205 (1969)
- c) D. BRAUN, L. QUESADA, J. FRANCISCO und W. NEUMANN,
ibid. 127, 253 (1969)
- 41) P.C. MARKUNAS und J.A. RIDDICK,
Analytic. Chem. 23, 337 (1951)
- 42) E. WEITZ,
Angew. Chem. 66, 658 (1954)
- 43) W. KLEMM,
Magnetochemie, Akademische Verlagsges. Leipzig, 1936
- 44) R. FRYDRYCH,
Dissertation, Freie Universität Berlin, 1961
- 45) F. GERSON,
Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Verlag Chemie,
Weinheim/Bergstr. 1967
- 46) J. DANHAUSER und G. MANECKE,
Makromolekulare Chem. 84, 238 (1965)
- 47) G. KOSSMEHL und G. MANECKE,
Chem. Ing. Techn. 39, 1041 (1967)
- 48) R. BRDIČKA,
Z. Elektrochem. 47, 314 (1941)
- 49) D. ILKOVIČ,
Collect. czechoslov. chem. Commun. 6, 498 (1934)
- 50) J. HEYROVSKI und J. KUTA,
Grundlagen der Polarographie, Akademie-Verlag Berlin, 1965

- 51) L. MICHAELIS und M.P. SCHUBERT,
Chem. Reviews 22, 437 (1938)
- 52) B. ELEMA,
Rec. trav. chim. Pays-Bas 54, 76 (1935)
- 53) M. v.STACKELBERG,
Methoden der Org. Chemie, Houben-Weyl 3/2, 259 (1955)
- 54) N.S. MOE,
Acta Chem. Scand. 19, 1023 (1965)
- 55) G. SAUER,
Dissertation, Universität Würzburg, 1966
- 56) G. KIESSLICH,
Dissertation, Universität Würzburg, 1968
- 57) H. SCHLAF,
Dissertation, Universität Würzburg, 1969

Lebenslauf

Am 2.12.1937 wurde ich, Johannes Kautz, als Sohn des Bauern Johannes Kautz und seiner Ehefrau Hertha, geb. Dunse, in Damerkow (Pommern) geboren.

Von 1944 bis 1948 besuchte ich die Volksschulen in Damerkow und Nindorf, anschließend die Mittelschule in Visselhövede und ab 1953 das Gymnasium in Walsrode, wo ich im Februar 1958 die Reifeprüfung ablegte.

In der Zeit vom 1.4.1958 bis zum 30.9.1959 leistete ich meinen Wehrdienst in der Bundeswehr ab, aus der ich als Leutnant d.R. entlassen wurde.

Im Wintersemester 1959 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Würzburg. Dort bestand ich im Sommersemester 1962 die Diplom-Vorprüfung. Vom Wintersemester 1962 an setzte ich das Chemiestudium an der Freien Universität Berlin fort und legte im Februar 1965 die Diplomprüfung für Chemiker ab. Anschließend fertigte ich unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.G. Manecke meine Diplomarbeit "Darstellung von Azinen" an, die im Februar 1966 beendet wurde. Die vorliegende Dissertation wurde im März 1966 begonnen.

